SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG DER σ-HOMOLOGEN DES BENZOLS UND DES o-BENZOCHINONS

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Martin Engelhard
aus Berlin/Frohnau

Göttingen 1974

SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG DER σ-HOMOLOGEN DES BENZOLS UND DES o-BENZOCHINONS

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Martin Engelhard
aus Berlin/Frohnau

Göttingen 1974

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent : Professor Dr. W. Lüttke

Korreferent : Professor Dr. U. Schöllkopf

Tag der mündlichen Prüfung : 3. Juli 1974

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr. W. Lüttke im Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen in der Zeit von März 1971 bis Mai 1974 durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer
Herrn Professor Dr. W. Lüttke danke ich herzlich für die freundliche Förderung meiner Arbeit und sein reges persönliches Interesse an ihrem Fortgang.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534919_0063

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Präparativer Teil	16
2.1	Syntheseplanung	16
2.2	Eingeschlagene Synthesewege	21
2.2.1	Versuche zur Synthese von cis-Tricyclo[5.1.0.$0^{3,5}$]-octen-1 (36a) über 42	21
2.2.2	Versuche zur Synthese von 36a aus Cyclopentadienon	25
2.2.3	Synthese von trans-σ-Trishomobenzol (18b) über Dihydrophthalsäuredimethylester (41)	35
2.2.3.1	Synthese und Charakterisierung von 36b	35
2.2.3.2	Darstellung und Charakterisierung von σ-Trishomobenzol (18b)	39
2.2.3.3	Thermische Stabilität von 18b	42
2.2.3.4	Zusammenfassung und Ausblick	43
2.2.4	Synthese und Charakterisierung von cis und trans-Tricyclo[5.1.0.$0^{4,6}$]octan-2,3-dion (14a und 14b)	45
2.2.5	Thermolyse von 14b	56

Seite

3. Allgemeiner Teil 63

3.1 Vergleichende Diskussion der spektroskopischen Daten in der Reihe 12, 13, 14a bzw. 14b und 122 64

3.2 Konjugative Wechselwirkung in 18b 71

4. Experimenteller Teil 72

4.1 Allgemeines 72

4.2 Beschreibung der Versuche 74

4.2.1 Versuche zur Darstellung von 42 74

4.2.2 Versuche zur Darstellung von cis-Tricyclo[4.1.0.$0^{3,5}$]heptanon (56a) 77

4.2.3 Darstellung von trans-δ-Trishomobenzol aus Dihydrophthalsäure (41) 82

4.2.4 Darstellung von cis-trans-δ-Bishomo-o-Benzochinon (14a und 14b) 85

Spektrenanhang 89

Zusammenfassung 100

Literaturverzeichnis 102

Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung :		Seite
1	Cyclopropanmodelle nach Sudgen und Walsh sowie Coulson und Moffit	2
2	Wechselwirkung in α, ß-ungesättigten Cyclopropylverbindungen	3
3	Überlappung von sp^5- und p-Orbital als Funktion des Diederwinkels	4
4	^{1}H-NMR-Spektrum von 52	23
5	^{1}H-NMR-Spektrum von 61	29
6	^{1}H-NMR-Spektrum von trans- σ -Trishomobenzol (18b)	41
7	^{1}H-NMR-Spektrum von 13	51
8	Massenspektrum von 14a und 14b	58

Abbildungen 9-26 : ^{1}H-NMR-Spektren der Verbindungen 42, 73, 76, 56b, 41, 36b, 18b 94, 93, 96, 102 95, 105a, 105b, 14a und 14b

Abbildungen 27-34 : IR-Spektren der Verbindungen 18b, 96, 102, 13, 14a, 14b

siehe Spektrenanhang S. 89 -97

Abbildungen 35-37 : UV-Spektren der Verbindungen 13, 14a und 14b

Abbildung 38 : Massenspektrum von 36

siehe Spektrenanhang Seite 98-99

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle :		Seite
1	Diederwinkel in den verschiedenen Konformeren von 14a und 14b	8
2	Chemische Verschiebung der aromatischen Protonen von 96a - 96f	47
3	^{1}H-NMR-Daten von 95, 105a, 105b, 13, 14a und 14b	54
4	Diederwinkel in 13' und 13"	66
5	IR und UV-Daten	69

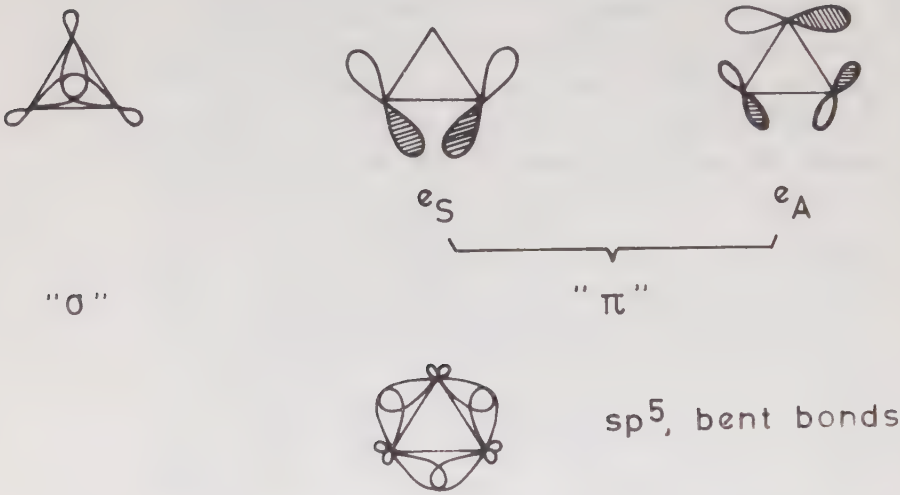
1. Einleitung und Problemstellung

Die kleinsten Kohlenstoffringe, das Cyclopropan und das Cyclobutan, nehmen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften eine Sonderstellung in der Reihe der Alicyclen ein. So zeigen das Cyclopropan und seine Derivate eine deutliche Verwandtschaft zum ungesättigten Äthylen, die u. a. in der erhöhten Reaktivität der C-C-Bindungen [1], der Fähigkeit, mit benachbarten p-Orbitalen in konjugative Wechselwirkung zu treten [2], sowie in der verstärkten Acidität der Cyclopropylprotonen [3] zum Ausdruck kommt. Im wesentlichen wurden zwei theoretische Modelle entwickelt, um die Besonderheiten des Cyclopropanrings zu erklären :

Das Modell des Cyclopropans nach Sudgen [4] und Walsh [5] nimmt eine sp^2-Hybridisierung der Kohlenstoffatome des Ringes an. Dabei bilden zwei der drei sp^2-Hybridorbitale jedes der C-Atome die CH-Bindungen, während das dritte sp^2-Orbital in die Mitte des Dreirings reicht. Gleichzeitig liegen alle drei p-Orbitale in der Ringebene. Die Linearkombination dieser drei sp^2-Orbitale führt zu einem bindenden σ-Orbital, während sich aus der Überlappung der drei p-Atomorbitale zwei bindende (e_A und e_S) energiegleiche "quasi-π"-Orbitale ergeben (vergl. Abbild. 1).

Einen anderen Weg beschritten Coulson und Moffit [6a] mit Valence-Bond-Berechnungen (Bent Bond-Modell). Diese auf Förster [7] zurückgehende Betrachtung charakterisiert den Bindungszustand im Cyclopropanring durch Hybridorbitale, die außerhalb der direkten CC-Kernverbindungslinie liegen. Es zeigte sich, daß die besten Ergebnisse dann erhalten werden, wenn die Orbitale, die die C-C-Bindungen bilden, sp^5-hybridisiert sind. Der Winkel zwischen der CC-Kernverbindungslinie und der Achse der sp^5-Orbitale wurde von Coulson und Moffit zu 22° berechnet [6b]. Spätere

Rechnungen nach der Maximum-Overlap-Methode lieferten einen Winkel von ca. 21° [8,9]. Diese Werte stimmen sehr gut mit experimentell bestimmten Daten überein, die man durch Elektronendichtedifferenz-Diagramme aus Röntgen-Strukturuntersuchungen von Cyclopropanderivaten gewinnen konnte [10,11].



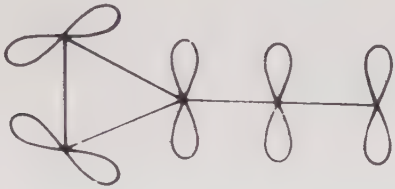
Abbild. 1 : Cyclopropanmodelle nach Sudgen [4] und Walsh [5] sowie Coulson und Moffit [6]

Diese Modelle mit ihren lokalisierten Orbitalen erklären viele Eigenschaften des Cyclopropanrings, doch lassen sich einige spektroskopische Ergebnisse, wie zum Beispiel die anomale diamagnetische Verschiebung der Cyclopropylprotonen im Kernresonazspektrum [12], leichter aus der Sicht der MO-Theorie mit vollständig delokalisierten Molekülorbitalen ableiten [13].

Das Modell des Cyclopropans von Walsh kann unter bestimmten Voraussetzungen [14] in einfacher Weise in das "Bent-Bond"-Modell

von Coulson überführt werden[13]. Beide Modelle sind also nur verschiedene Interpretationen der gleichen Gesamt-Wellenfunktion[15].

Allen Modellen ist gemeinsam, daß sie für die C-C-Bindungen im Cyclopropanring einen hohen p-Anteil postulieren. Diese "quasi-π"-Bindungen sollten fähig sein, in Analogie zur Doppelbindung mit den p-Orbitalen benachbarter sp^2-hybridisierter Atome in elektronische Wechselwirkung zu treten (Abbild. 2).



Abbild. 2: Wechselwirkung in α, ß-ungesättigten Cyclopropylverbindungen

In der Tat findet man in der Literatur hierfür viele spektroskopische Argumente[16]. So kann man z. B. in der Verbindungsreihe $\underline{1}$, $\underline{2}$ und $\underline{3}$ eine zunehmend bathochrome Verschiebung der $\pi - \pi^*$-Bande beobachten[17].

$\underline{1}$

$\underline{2}$

$\underline{3}$

$EtOH$ λ_{max}	190nm	222nm	257nm

Auch die IR-Spektren [18], die Kernresonanzspektren [19] und Photoelektronenspektren [20] geeigneter Verbindungen geben Hinweise auf die Realität von konjugativen Wechselwirkungen zwischen Dreiring und benachbartem π-Elektronensystem.

Durch Untersuchung geeigneter Modellverbindungen mit fixierten Dreiring-Doppelbindungs-Systemen stellte sich heraus, daß die Wechselwirkung von der Konformation abhängt und dann am größten ist, wenn die Ebene des Dreirings parallel zur Achse des p-Orbitals des Nachbaratoms liegt [21]. Erweiterte Hückel-MO-Berechnungen bestätigen dies Ergebnis [22].

Wie bei zwei benachbarten p-Orbitalen sollte auch bei α,ß-ungesättigten Cyclopropylsystemen die Überlappung zwischen sp^5- und p-Orbital eine Funktion des Diederwinkels sein [13]. Die Verhältnisse sind in Abbild. 3 dargestellt.

s-cis- oder s-trans- Konformation	gauche Konformation	symmetrische Konformation
$\varphi = 90^\circ$	$\varphi = 129^\circ$	$\varphi = 180^\circ$

Abbild. 3 : Überlappung von sp^5- und p-Orbital als Funktion des Diederwinkels

Anders allerdings als bei der Überlappung von zwei reinen p-Orbitalen, sollte der Einfluß der Drehung um die zentrale Bindung zwischen s-cis- oder s-trans-Konformation und gauche Konformation relativ gering sein, da in dem Maße, wie sich die Überlappung zwischen dem

einen Paar von "Orbital-Lappen" verringert, sie zwischen dem anderen Paar vergrößert wird, bis sie in der gauche-Konformation ein Maximum erreicht. Der geringe, aber doch signifikante Unterschied in der Lage der Charge-Transfer-Bande von 4 und 5 wird durch diese Vorstellung gedeutet [23].

λ_{max} 194 nm

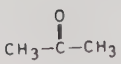
4

λ_{max} - 188 nm

5

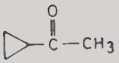
Auch die Inkremente, die Pete [17] für die Berechnung der $\pi - \pi^*$-Übergänge von ungesättigten Cyclopropan-Derivaten anführt, ändern sich zwischen $\varphi = 90^\circ$ und 110° nur wenig, während bei weiterer Drehung der Einfluß des Diederwinkels auf die Lage der Bande stärker bemerkbar wird.

Während die spektroskopischen und chemischen Eigenschaften von Cyclopropylketonen intensiv untersucht wurden [24], war das Interesse an α-Dicarbonyl-α'-cyclopropylsystemen bisher nicht so stark ausgeprägt. Die wenigen Arbeiten an offenkettigen Derivaten zeigten, daß der Einfluß der Dreiringe auf die CO-Valenzschwingung einen ähnlichen Gang aufweist wie bei den Monoketonen [25]. Ein Vergleich der IR-Daten folgender Verbindungen mag dies verdeutlichen :



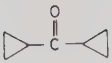
1715 cm^{-1}

6



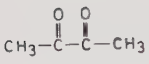
1704 cm^{-1}

7



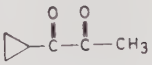
1692 cm^{-1}

8



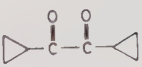
1718 cm^{-1}

9



1719 cm^{-1}
1697 cm^{-1}

10

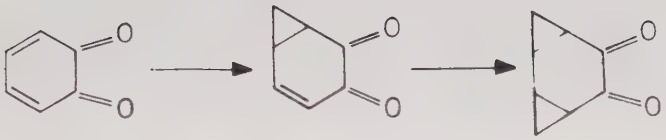


1693 cm^{-1}

11

Aus diesen Daten und aus weiterem spektroskopischem Material [25] kann man zwar eine Wechselwirkung zwischen dem Dreiring und dem α-Dicarbonylsystem feststellen ; zu genaueren Aussagen wird man aber nur kommen, wenn man zu solchen Molekülen übergeht, die eine eindeutig festgelegte Konformation besitzen.

Formal sollten sich solche Modellverbindungen aus dem o-Benzochinon (12) ableiten lassen, indem die Doppelbindungen schrittweise durch einen Dreiring ersetzt werden (12 ⟶ 13 ⟶ 14). Bei der Annelierung des zweiten Dreirings sind die beiden Seiten des zentralen Sechsringes nicht mehr äquivalent, so daß zwei Isomere zu unterscheiden sind : cis- σ -Bishomo-o-Benzochinon (14a) und trans- σ -Bishomo-o-Benzochinon (14b).



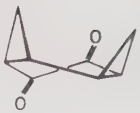
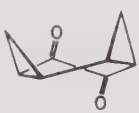
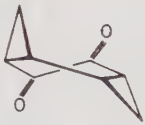
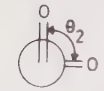
12 13 14

Man erhält so eine interessante homologe Reihe, denn an ihr läßt sich verfolgen, inwieweit die Cyclopropanringe fähig sind, die chinoiden Eigenschaften, wie zum Beispiel die leichte Reduzierbarkeit [26], die langwellige Absorption im Elektronenspektrum [27] und die bathochrome Verschiebung der CO-Valenzschwingung [28], aufrecht zu erhalten.

Allerdings wird, wie das Molekülmodell zeigt, bei 13 und 14 die Bedingung der konformativen Starrheit nicht vollständig verwirklicht. Schon o-Benzochinon (12) ist nach Ausweis der Kristallstrukturanalyse [29] nicht völlig eben ; es hat eine stark abgeflachte Wannenform. Dem zentralen Sechsring von 13, 14a und 14b kommt eine ähnliche,aber wesentlich stärker von der Ebene abweichende Gestalt zu. Wie das Modell weiter zeigt, sollte 14a in zwei energiegleichen, zueinander spiegelbildlichen Konformationen (14a' und 14a") auftreten ; dagegen sollten die beiden möglichen chiralen Halbwannenformen 14b' und 14b" unterschiedliedliche Energien aufweisen, denn in der einen von ihnen (14b') ist eine stärkere Wechselwirkung zwischen den Dreiringen und den p-Orbitalen der Carbonylgruppen

anzunehmen. In Tab. 1 sind neben den Projektionsformeln von 14a und 14b die für die Konformation wesentlichen Diederwinkel, gewonnen aus Dreiding-Stereomodellen, aufgeführt. Es sind dies nämlich der für die konjugative Wechselwirkung zwischen Dreiring und Doppelbindung wichtige Winkel (Θ_1), der Interplanarwinkel zwischen den beiden Carbonylgruppen (Θ_2) und der Diederwinkel zwischen den Winkelhalbierenden der beiden Cyclopropanringe (Θ_3).

Tab. 1 : Diederwinkel in den verschiedenen Konformeren von 14a und 14b . Die Winkel in den Klammern wurden aus Elektronenbeugungsmessungen an cis - und trans-Tricyclo[5.1.0.$0^{2,4}$]octan (84) gewonnen [30].

	 14a'	 14a''	 14b'	14b''
	0° 70°	70° 0°	0°	70°
	60°	60°	60°	60°
	20° [18.8°]	20° [18.8°]	50° [57°]	85° [88°]

Trotz dieser konformativen Beweglichkeit erschien dieses System geeignet, Aussagen über die Stärke der Wechselwirkung von Dreiringen mit α-Diketonen zu treffen, da

1) die Molekülgeometrie der Isomeren 14a und 14b in erster Näherung als bekannt vorausgesetzt werden kann

2) in 14a beide Konformationen äquivalent sind und

3) in 14b hauptsächlich die energetisch günstige Konformation 14b' vorliegen sollte.

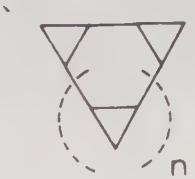
Darüber hinaus kann aus der Abnahme der chinoiden Eigenschaften in der homologen Reihe 12 → 13 → 14 Aufschluss über die Natur dieser Wechselwirkung gewonnen werden.

Ein Teilziel dieser Arbeit war es daher, die Verbindungen 13, 14a und 14b darzustellen und zu charakterisieren.

Nachdem die elektronische Wechselwirkung von Walsh-Orbitalen mit benachbarten p-Orbitalen sowohl theoretisch als auch experimentell als gesichert angesehen werden kann, fragt es sich, ob auch zwischen zwei Dreiringen eine ähnliche Wechselwirkung stattfindet. Sie sollte allerdings wesentlich schwächer sein, denn schon die Überlappung eines sp^5- mit einem p-Orbital wird nicht so optimal verwirklicht wie die zwischen zwei reinen p-Orbitalen. Der experimentelle Nachweis sollte außerdem deshalb erschwert sein, weil Effekte, die die potentielle Energie des Moleküls beeinflussen (z. B. sterische Hinderung, Winkeldeformation), die schwache "quasi-konjugative" Wechselwirkung überlagern können. So zeigten zum Beispiel Untersuchungen am Bicyclopropyl mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie, der kernmagnetischen Resonanz und der Elektronenbeugungsmethode, daß nicht die für eine konjugative Wechselwirkung besonders günstige s-cis oder s-trans Konformation die niedrigste Energie aufweisen, sondern die gauche-Form[31]. Anknüpfend an diese Befunde läßt sich fragen, ob bei cyclischer

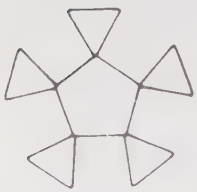
Fixierung der Cyclopropanringe nicht doch derartige Wechsel - wirkungen zu beobachten sind.
Folgende Möglichkeiten der Bindungsanordnung lassen sich dann unterscheiden :

1,1-Verknüpfung



1,2-Verknüpfung

Die erstaunlich langwellige Lage der Absorptionsbande (250-276 nm) von 16 (n = 3) kann unter der Voraussetzung der konjugativen Wechselwirkung befriedigend erklärt werden [32]. Auch das Photoelektronenspektrum des Diademans (17) (n = 1), läßt sich in dieser Weise interpretieren [33].



16

17

17 trägt die Strukturmerkmale des σ-Trishomobenzols +).

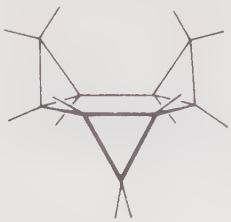
+) Zur Bezeichnungsweise σ- und π-Trishomobenzol siehe loc. cit. (34e)

das sich vom Benzol formal durch die Anlagerung von drei CH_2-Gruppen ableitet.

In der letzten Zeit sind einige Derivate des σ-Trishomobenzols [34] +), insbesondere die Epoxide des Benzols [35], bekannt geworden, doch war es bisher noch nicht gelungen, den Kohlenwasserstoff selbst darzustellen [36].

Dieses Ringsystem, bei dem zwei Isomere denkbar sind (18a, 18b), sollte sich weiterhin dadurch auszeichnen, daß es nach seinem Dreiding-Modell einen planaren Sechsring enthält. Eine Abflachung des Sechsrings deutet sich bereits in den Elektronenbeugungs-Untersuchungen von S. Braun [30] der beiden Isomeren des Tricyclo[5.1.0.$0^{2,4}$]octans (84) an, ein coplanarer Ring wurde später durch eine Röntgenstrukturanalyse von 19 bestätigt [37]. Braun [30] konnte außerdem feststellen, daß in der cis-Form von 84 die Dreiringe durch sterische Wechselwirkung untereinander bzw. zwischen den Endowasserstoffatomen nach außen geneigt sind. Nach dem Dreiding-Modell von 18a bzw. 18b liegen hier die Verhältnisse ähnlich, so daß man mit einer zusätzlichen Spannung des Ringsystems 18 rechnen kann.

18a

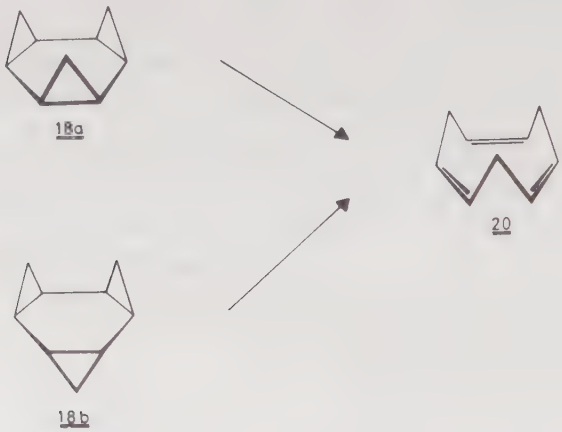


18b

19

+) Systematischer Name : Tetracyclo[6.1.0.$0^{2,4}$.$0^{5,7}$]nonan .

Weiterhin sollten die beiden Konfigurationen, die dreizählige cis - Form (C_{3v}-Symmetrie, "Krone") (18a) sowie die spiegelsymmetrische trans-Form (C_s-Symmetrie, "Mütze") (18b), unterschiedliches Verhalten gegenüber thermischen und photochemischen Umwandlungen zeigen. Nach den Woodward-Hoffmann-Regeln über die Erhaltung der Orbitalsymmetrie [38] sollte 18a leicht in einer thermisch erlaubten ($\sigma 2s + \sigma 2s + \sigma 2s$)-Cycloreversion zu Cyclononatrien 20, dem π-Trishomobenzol isomerisieren. Dagegen ist bei 18b die ebenfalls erlaubte ($\sigma 2s + \sigma 2a + \sigma 2a$)-Cycloreversion zu 20 aus sterischen Gründen wenig wahrscheinlich.



Ein Indiz hierfür ist die thermische Stabilität von trans-Diademan (21) [39] das sich ohne Umlagerung im Flow - System auf $300^{\circ}C$ erhitzen läßt, während sich Diademan selbst schon bei Temperaturen oberhalb $70^{\circ}C$ einheitlich in das Triquinacen (22) umlagert [40].

21

17

70°C

22

Ähnliche Ergebnisse beschreiben Prinzbach und Stusche bei nicht überbrückten Monohetero-trishomobenzolen [41] sowie Vogel bei syn- bzw. anti-Benzoltrioxid [35].

Man kann deshalb von den Verbindungen 18a und 18 b erwarten, daß

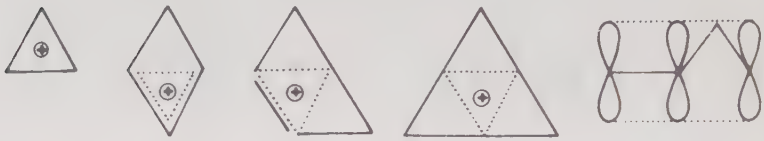
1) sie konjugative Wechselwirkung zwischen ihren Dreiringen zeigen,

2) die thermische Stabilität von 18b wesentlich höher sein sollte als von 18a und daß

3) die Kohlenstoffatome des zentralen Sechsringes in einer Ebene liegen.

Schließlich verdient 18 Beachtung im Zusammenhang mit der Frage der Homoaromatizität [42]. Formal gelangt man zu Homoaromaten, indem man das σ-Gerüst, z.B. das des Cyclopropenyl-

kations (23), an ein, zwei oder mehreren Seiten unterbricht und überbrückende Methylgruppen einschiebt (23 – 26). Es ist dann eine C_1-C_3- π -Orbitalüberlappung möglich, ähnlich wie beim Homoallylkation (27).



23 24 25 26 27

Wenn auch dieses Konzept bei bestimmten Carboniumionen eine Bestätigung erfahren hat, so ist doch noch offen, ob es auch bei neutralen Kohlenwasserstoffen seine Berechtigung findet. So hat zwar Winstein [43] durch HMO-Rechnungen an Cyclononatrien (20) eine π -Delokalisationsenergie von 3 kcal/mol gefunden (sie beträgt somit nur 8% derjenigen des Benzols), doch erst Heilbronner [44] konnte mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie den von Winstein gefundenen Wert experimentell bestätigen.

Legt man nun die oben beschriebenen Modelle [4, 5, 6, 7, 13] der Bindungsverhältnisse im Cyclopropan zugrunde, und berücksichtigt man, daß der π -Charakter von C-C-Bindungen größer wird, wenn eine zusätzliche Spannung auftritt [45, 46], so kann man eine teilweise Überlappung der entsprechenden "quasi - π"-Orbitale in 18a bzw. 18b erwarten ; möglicherweise ist bei diesen Verbindungen eine gewisse Delokalisationsenergie meßbar, so daß diese Moleküle geeignet wären, die noch ungesicherten Vorstellungen der Homoaromatizität bei neutralen Kohlenwasserstoffen

zu überprüfen.

Aus diesen Darlegungen ergaben sich folgende Gründe für die Darstellung und Charakterisierung von cis - und trans- σ - Bishomo-o-benzochinon sowie von σ-Trishomobenzol (18):

I Aufschlüsse über die "quasi –konjugativen" Wechselwirkungen zwischen Dreiringen und von Dreiringen mit α-Dicarbonylsystemen,

II Aufschlüsse über das thermische und photochemische Verhalten von 14 und 18

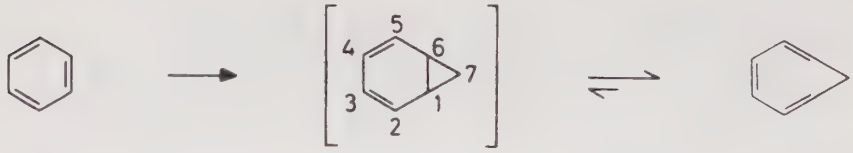
III Aufschlüsse über die Veränderung der chinoiden bzw. aromatischen Eigenschaften von o-Benzochinon und Benzol durch Annelierung von Dreiringen.

Ziel dieser Arbeit war es daher, die Verbindungen 13, 14a und 14b sowie 18a und 18b darzustellen und zu charakterisieren.

2. Präparativer Teil

2.1 Syntheseplanung

Eine der elegantesten Methoden, die α-Homologen des Benzols zu synthetisieren, wäre die direkte Anlagerung von Methylen an die drei Doppelbindungen des Aromaten. Wie aber aus zahlreichen Untersuchungen über das Norcaradien (29) [47] hervorgeht, entsteht bei der Reaktion von Carben mit Benzol nicht das erwünschte Norcaradien als Zwischenprodukt, sondern es bildet sich infolge Ringerweiterung ausschließlich Cycloheptatrien (30) und etwas Toluol.



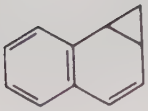
28 29 30

Verbindungen mit Norcaradienstruktur sind allerdings dann stabil, wenn

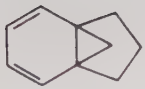
1) eine der Doppelbindungen des Norcaradiens in einen aromatischen Ring eingebaut wird (31) [48],

2) die Kohlenstoffatome 1 und 6 von einem zusätzlichen Ring überbrückt werden (Klammereffekt) (32) [49] oder

3) wenn an C 7 geeignete Substituenten gebunden werden (33) [50], z.B. Substituenten, die über ein energetisch tieferliegendes, unbesetztes MO verfügen. Die Wechselwirkung dieses Orbitals mit dem besetzten antisymmetrischen Walsh-Orbital stärkt die 1,6-Bindung und begünstigt damit die Norcaradienstruktur [51].



31

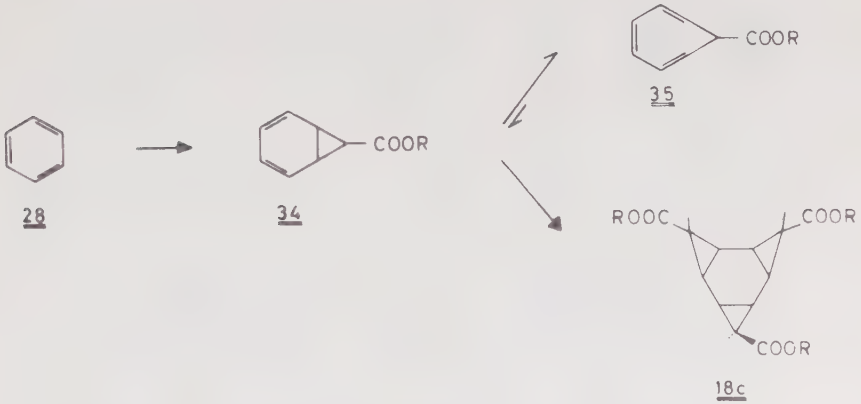


32

33

Der Weg über eine fixierte Norcaradienstruktur führt also zu substituierten σ-Trishomobenzolderivaten. Der reine Kohlenwasserstoff kann deshalb nur in zusätzlichen Stufen erhalten werden.

In letzter Zeit sind einige Derivate von 18 zugänglich geworden. Zum Beispiel konnten Dalrymple und Taylor [52] aus dem Sumpf der Buchner-Reaktion [53] (28 → 35) 18c isolieren.



Allerdings wurde die Synthese der Stammverbindung (18) aus diesen Derivaten nie beschrieben. Dies ist verständlich, da Substituenten, die die Norcaradienstruktur begünstigen, zum Teil so inert sind, daß sie nicht leicht abgespalten werden können.

Will man die Schwierigkeiten der Fixierung der Norcaradienstruktur und der daraus resultierenden Darstellung des unsubstituierten Kohlenwasserstoffs umgehen, so bieten sich zwei Möglichkeiten:

Einmal sollte sich 18 oder dessen Vorstufe 36 durch Valenzisomerisierungen einer geeigneten Ausgangsverbindung darstellen lassen. Beispiele hierfür sind in der Literatur beschrieben worden, die jedoch entweder nur zu Verbindungen mit den Strukturmerkmalen von 18 führten (vergleiche die Darstellung von cis - und trans-Diademan [39,40]), oder 36b wurde aus Cyclooctatrien (37) nur in so geringen Mengen erhalten, daß eine Weiterverarbeitung nicht lohnte [54]. Die direkte Isomerisierung von 20 zu 18 hat man nie beobachtet [43]. Das ist auch erklärlich, da – wie man aus dem thermischen Verhalten von Diademan (17) und Triquinacen (22) weiß – das Gleichgewicht ganz auf der Seite des Cyclononatriens liegt.

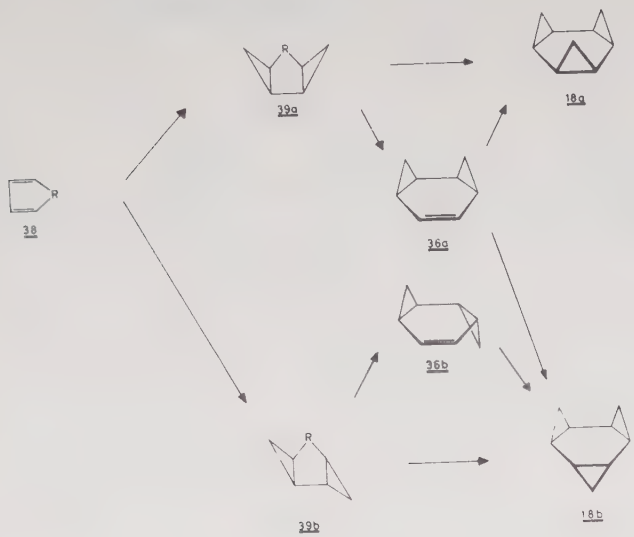
36a 37 36b

18a 20

Zum anderen kann man von Verbindungen ausgehen, die die allgemeine Struktur 38 aufweisen, wobei R eine C_1- oder C_2-Einheit andeuten soll, die nach Annelierung von Dreiringen an die beiden Doppelbindungen leicht in eine Äthyleneinheit oder einen Dreiring

umgewandelt werden kann.

Die auf diesem Wege verlaufende Synthese von 18 über 39 ist unten schematisiert :



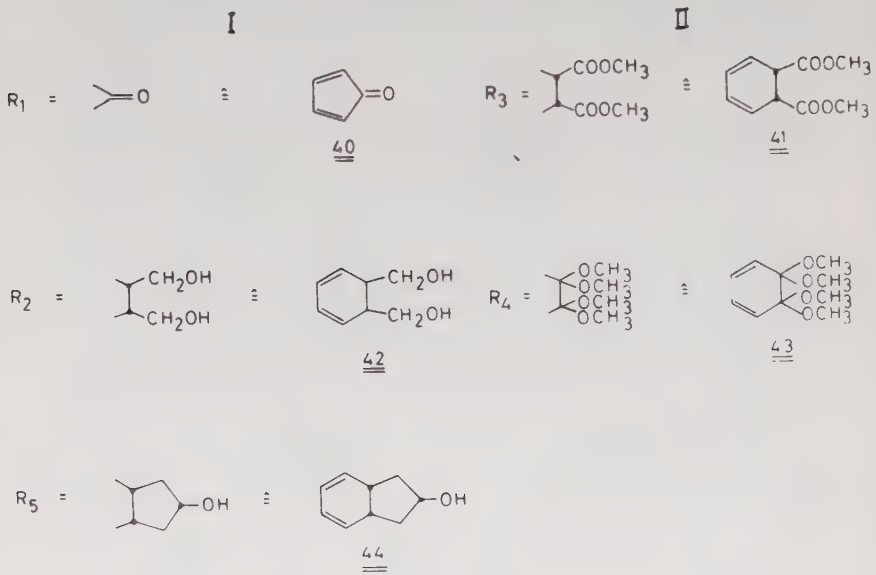
Bei der Auswahl von R sind zwei Punkte zu berücksichtigen :

1) R sollte eine stereospezifische Anlagerung der Dreiringe an 38 ermöglichen, da 18a nur über die a-Folge zugänglich ist.

2) R sollte sich möglichst schonend und bei tiefen Temperaturen in eine Äthyleneinheit überführen lassen. Denn man kann erwarten, daß 36a relativ leicht eine orbitalsymmetrie-erlaubte (σ4s + π2s) Cycloreversion (Retro-Diels-Alder-Reaktion) zum valenztautomeren achtgliedrigen Ring 37 erfährt[55].

Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte waren Verbindungen

mit folgenden R's Ausgangspunkt des Weges zu 18 :



Der Unterschied zwischen den beiden Gruppen I und II besteht darin, daß in I eine dirigierende Wirkung von R auf die Richtung der Annelierung von Dreiringen an die Doppelbindungen angenommen werden kann. Dagegen erfolgt — abgesehen von sterischen Effekten — die Anlagerung in II statistisch (vgl. 2.2).

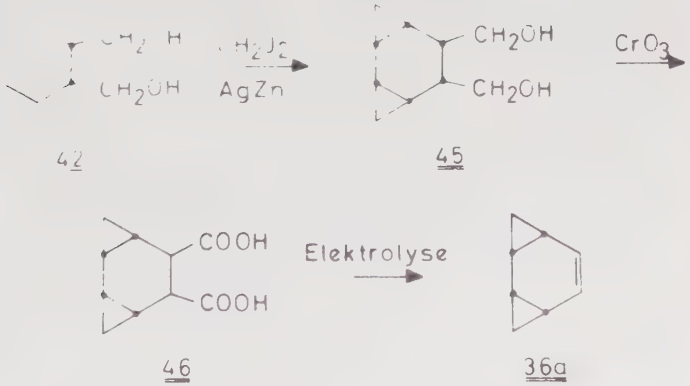
Eine von fixierten Norcaradienstrukturen ausgehende Synthese scheint also wenig Erfolg zu versprechen, da die Abspaltung der Substituenten, die den Bicyclus 29 begünstigen, schwer und nur unter schärferen Reaktionsbedingungen zu erreichen ist [56]. Die Isomerisierung von 37 ist ebenfalls nicht geeignet, da einmal 36 nur in sehr geringen Mengen anfällt und zum anderen nur das trans-Produkt erhalten wurde. Aus diesen Gründen wurden in der

vorliegenden Arbeit Synthesewege beschritten, die über die allgemeine Struktur 39 verlaufen.

2.2 Eingeschlagene Synthesewege

2.2.1 Versuche zur Synthese von cis - Tricyclo[5.1.0.$0^{3,5}$]-octen-1 (36a) über 42 .

Es ist seit einiger Zeit bekannt, daß die Reaktion von Halogenmethylzink-Verbindungen — wie z.B. das Simmons-Smith-Reagenz [57] — mit Doppelbindungen durch Hydroxylgruppen nicht nur beschleunigt wird, sondern das eintretende Methylen wird selektiv in cis - Stellung zur OH-Gruppe dirigiert. Diese Tatsache läßt sich für die Synthese von cis-verknüpften Dreiringen ausnutzen. So sind in 42 die beiden Carbinolgruppen in der cis-Lage festgelegt, so daß die Reaktion mit Zinkorganylen einheitlich 45 liefern sollte.



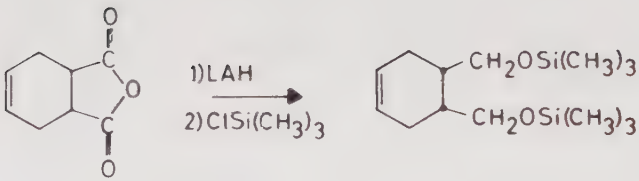
42 45 46 36a

Oxidation des Diols 45 zur Dicarbonsäure 46 und anschließende Elektrolyse nach van Tamelen [58] sollte zu 36a führen.

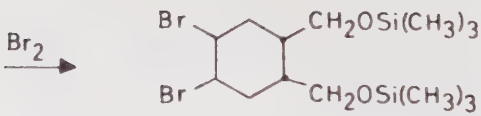
Die elektrolytische Decarboxylierung hat gegenüber anderen Methoden, wie z. B. dem Bleitetraacetatabbau [59], den Vorteil, daß man bei tiefen Temperaturen um -10° bis -20°C arbeiten kann. Es sollte dadurch möglich sein, das thermolabile 36a zu isolieren.

Als Ausgangsprodukt für die Darstellung von 42 wurde käufliches Tetrahydrophthalsäureanhydrid (47) verwendet.

Durch Reduktion von 47 mit Lithium-Aluminiumhydrid (abgekürzt LAH) und Silylierung der OH-Gruppen ist 48 leicht zugänglich.

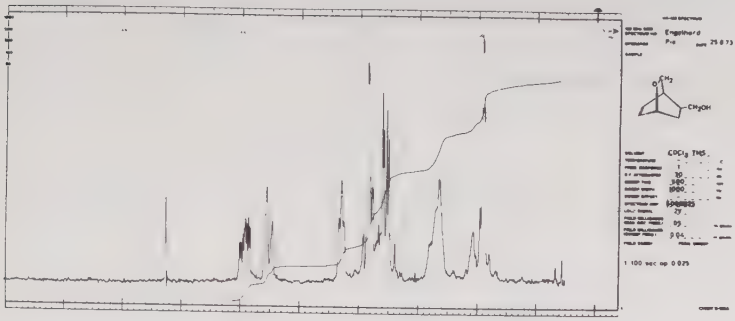


47 48



49

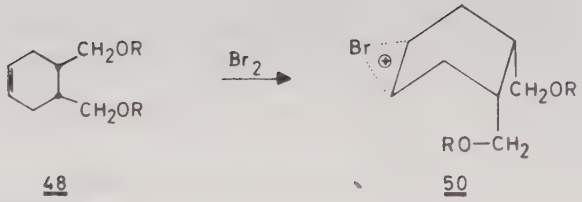
Addition von Brom an die Doppelbindung von 48 und anschließende Eliminierung von 2 HBr sollten zu dem Dien 42 führen. Jedoch konnten die NMR-spektroskopischen Daten des Reaktionsproduktes nicht mit der Struktur von 42 in Einklang gebracht werden (Abbild. 4).



Abbild. 4 : ^{1}H-NMR-Spektrum von 52

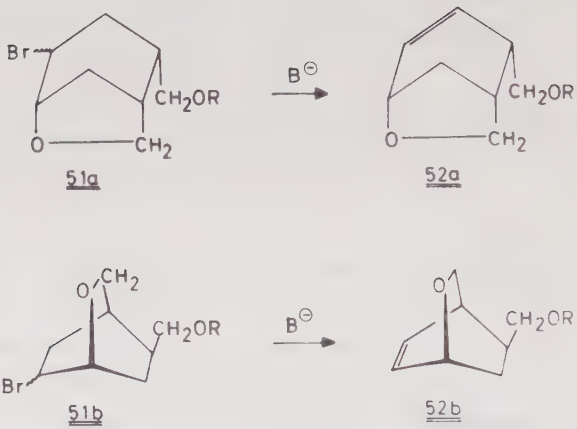
Vor allem stimmte das Verhältnis der Protonen im olefinischen Bereich zu den übrigen Protonen nicht mit dem des für 42 zu erwartenden Spektrums überein. Für 42 beträgt es 1 : 6, gefunden wurde jedoch ein Verhältnis der Intensitäten von 1 : 9. Darüber hinaus deutet die Absorption im olefinischen Bereich auf eine unsymmetrische Substitution der Doppelbindung hin. Aus diesen Daten und aus der Tatsache, daß in der Elementaranalyse kein Brom gefunden wurde, kann man schließen, daß das Reaktionsprodukt die Struktur 52 aufweist.

Aus dem vorliegenden Material kann dabei zwischen 52a und 52b nicht unterschieden werden, aus Modellbetrachtungen geht jedoch hervor, daß die Bildung von 51b sterisch günstiger sein sollte.



48 50

R = -Si(CH3)3 ; H



51a 52a

51b 52b

Einen Hinweis auf die Richtigkeit dieser Zuordnung ergibt die Betrachtung des Reaktionsmechanismus einer elektrophilen Addition. Danach wird im ersten Schritt der Reaktion ein Bromoniumion gebildet, um das alle im Reaktionsgemisch vorhandenen Partner konkurrieren können. Die Orientierung der Sauerstoffatome in 50 ermöglicht ihren schnellen Angriff auf das Kation, so daß die in der Anfangsphase der Reaktion nur in geringen Mengen vorhandenen Bromidionen die Addition nicht vollenden können. Im Falle des Silyläthers werden sie zudem sofort von den frei-

werdenden Trimethylsilylkationen abgefangen [x].

Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, bieten sich zwei Möglichkeiten an :
Zum einen sollte die radikalische Addition von Brom an die Doppelbindung zum gewünschten Produkt 42 führen. Zum anderen ergaben sich in orientierenden Versuchen bei der Bromierung in Allylstellung mit N-Bromsuccinimid und anschließende Eleminierung [61] aus den NMR-Spektren des Reaktionsgemisches Hinweise auf die Existenz von 42. Weitere Untersuchungen zu diesen Synthesewegen sollen in Zukunft noch fortgesetzt werden.

2.2.2 Versuche zur Synthese von 36a aus Cyclopentadienon

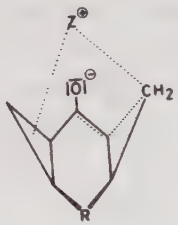
Dimethylsulfoxonium-methylid (53) stellt ein wirksames Agenz zur Herstellung von Cyclopropanen und Oxiranen dar [62]. Letztere entstehen bei der Umsetzung von gesättigten Ketonen mit 53. Dagegen erfolgt bei α, ß-ungesättigten Ketonen eine selektive Methylenübertragung auf die α, ß-Doppelbindung unter Bildung von Cyclopropylketonen. Dabei ist nach einer neuen Arbeit von Johnson und Mitarbeitern [63] ein primärer nukleophiler Angriff des Schwefelylids auf das α, ß-ungesättigte Keton unter Ausbildung einer Betainstruktur anzunehmen. Der Angriff des Ylids auf den Carbonylkohlenstoff verläuft reversibel und ist kinetisch kontrolliert. Die thermodynamisch bevorzugte 1,4-Addition an die α, ß-Doppel-

---

x) Vor kurzem wurde von Giese [60] bei der Bromierung von Norbornenderivaten ein ähnlicher Mechanismus gefunden.

bindung führt in jedem Fall zu Cyclopropanderivaten.

Vor kurzem wurden in der Literatur zwei Reaktionen des Sulfoxoniumylids mit α-Dienonen bekannt, die annehmen ließen, daß der einmal gebildete Dreiring eine dirigierende Wirkung auf das zweite Schwefelylid ausübt, die man etwa so skizzieren könnte :

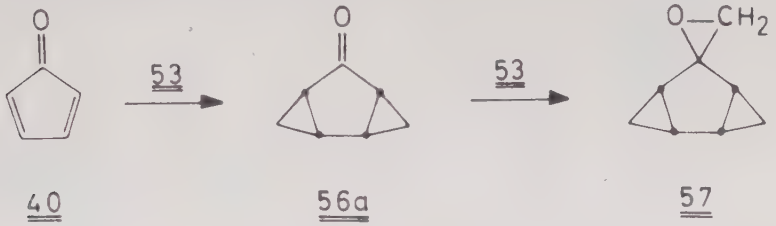


So beschreibt Dreiding [64] die ausschließliche Bildung von cis-Bishomo-p-benzochinon aus dem Monoaethylketal des p-Benzochinons. Auch Carver und Childs [65] erhalten aus 54 nur das cis-Isomere 55.

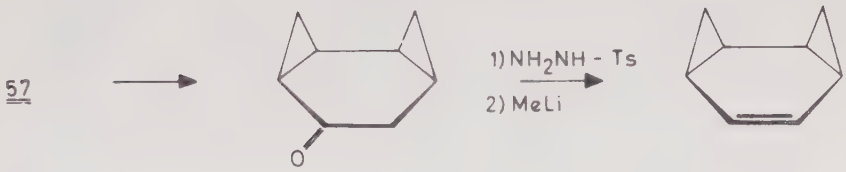
54 55

Diese Beobachtungen lassen sich für die Darstellung von 36a ausnutzen. Ein geeigneter Ausgangspunkt für diese Variante wäre das Cyclopentadienon (40). Dabei könnte die zweifache nukleophile Addition des Schwefelylids 53 zu dem noch unbekannten cis-Tricyclo[3.1.0.$0^{5,7}$]heptanon-1 (56) [66] führen. Anschließende Ringerweiterung nach der Methode von Corey und Chaykovsky [62] über

das Epoxid 57 ergibt das sechsgliedrige Keton 58 , aus dessen Tosylhydrazon 58a in einer milden Reaktion mit Methyllithium [67] 36a zugänglich sein sollte.

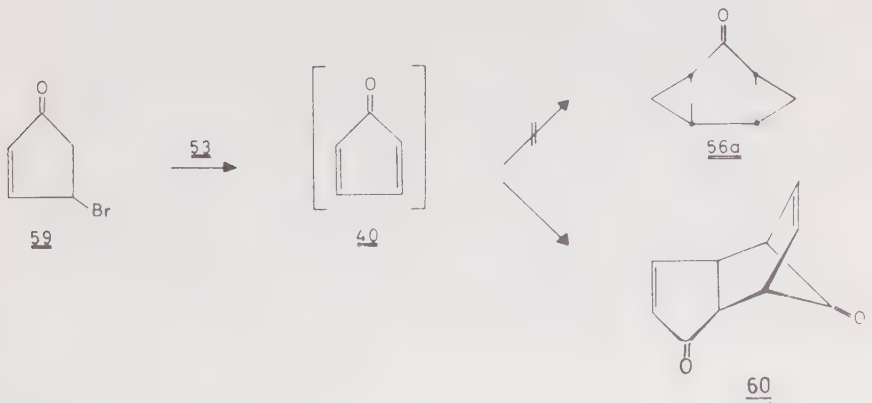


40 56a 57



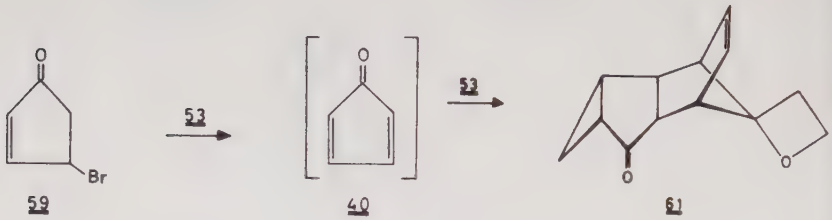
58 36a

Cyclopentadienon liegt aber nun nicht monomer vor, sondern dimerisiert bei seiner Entstehung rasch zum Diels-Alder-Addukt 60 . Das kurzfristige Auftreten von 40 wird jedoch durch einen Abfangversuch wahrscheinlich [68]. Es war deshalb naheliegend, 40 von 53 in situ abfangen zu lassen.



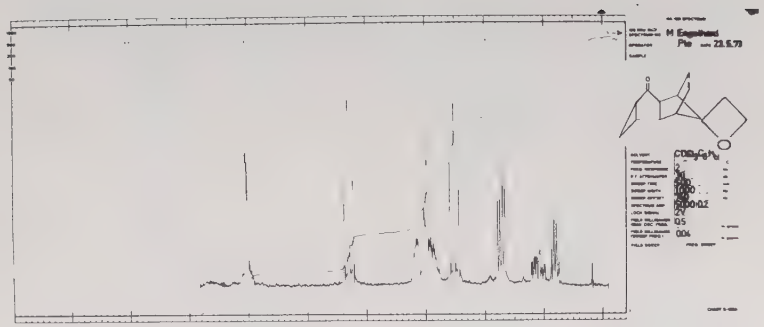
59 40 56a 60

Aus Bromcyclopentanon (59) läßt sich leicht mit schwachen Basen 40 erzeugen [69]. Da 53 selbst eine Base ist, wurde die Reaktion in Gegenwart eines Überschusses davon durchgeführt.



59 40 61

Überraschend wurde jedoch durch Sublimation ein Produkt gewonnen, dem die Struktur von 61 zukommt. Dies geht aus folgenden Befunden hervor. Das Massenspektrum weist einen Molekülionenpeak bei m/e = 178 auf. Das entspricht gerade einer Molmasse von zwei Molekülen Cyclopentadienon und drei CH_2-Einheiten. Das NMR-Spektrum (Abbild. 5) gibt genauere Auskunft über die Struktur : Aus Lage, Aufspaltung und Intensität der Resonnanzlinien lassen sich vier verschiedene Partialstrukturen ableiten. Das Signal bei δ = 5.92 ppm läßt sich einem disubstituierten Äthylen zuordnen. Die drei Liniengruppen zwischen δ = 2 und 0.5 ppm sind charakteristisch für die Cyclopropylresonanz in einem Bicyclo[3.1.0]hexanongerüst (siehe das NMR-Spektrum von Bicyclo[3.1.0]hexanon-6, Abb. 10), während die Bandengruppen bei δ = 3 ppm vier tertiären Protonen zugerechnet werden können.



Abbild. 5 : NMR-Spektrum von 61 .

Neben diesen drei Liniengruppen fallen vor allen Dingen zwei Triplets bei $\delta = 2.41$ und $\delta = 4.19$ ppm auf, ihre relative Intensität entspricht jeweils zwei Protonen; in beiden Liniengruppen wird eine Kopplungskonstante von 6 Hz gefunden. Doppelresonanzexperimente bestätigen die Vermutung, daß die Kerne, die zu diesen Triplets Anlaß geben, miteinander koppeln. Eine Wechselwirkung zu anderen Protonen wurde darüberhinaus nicht beobachtet. Mit diesen Daten läßt sich eine Protonensequenz aus zwei benachbarten CH_2-Gruppen festlegen, die von einem quartären oder einem Carbonylkohlenstoffatom und einem Sauerstoffatom substituiert sind. Verbindungen mit dieser Partialstruktur , wie sie z. B. im ß-Propiolacton vorliegt, zeigen ein analoges Spektrum [70]. Aus diesen vier Bandenbereichen und ihrer Zuordnung ergibt sich demnach zwanglos die Konstitution von 61 , wobei sich für die Anordnung des Dreirings sowie des Vierrings aus diesen Daten keine Anhaltspunkte ergeben. Dies bleibt Überlegungen über den Reaktionsverlauf sowie Betrachtungen über die Stereochemie vorbe-

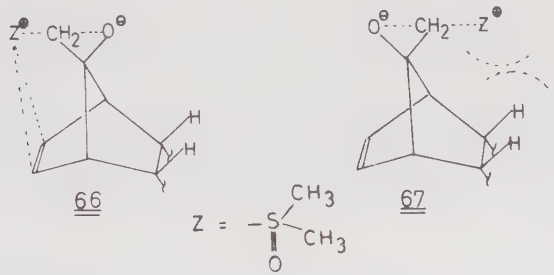
halten : Nach der Eliminierung von HBr durch 53 dimerisiert Cyclopentadienon so schnell, daß eine Reaktion mit 53 unterbleibt. In dem Diels-Alder-Addukt 60 können zwei Gruppen mit 53 weiter reagieren.

60 62

Das α, ß-ungesättigte Keton (gestrichelte Linie) wird erwartungsgemäß in ein Cyclopropylketon umgewandelt (wobei der Dreiring aus sterischen Gründen die anti-Position im Fünfring einnehmen sollte (62)). Aus dem Keton des Bicycloheptengerüstes (ausgezogene Linie) dagegen entsteht unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht das Oxiran, sondern ein viergliedriger cyclischer Äther. Im Ganzen sind also drei Methyleneinheiten in 60 eingeführt worden. Um diesen Reaktionsverlauf zu verifizieren, wurde authentisches 60 den gleichen Reaktionsbedingungen unterworfen. Das isolierte Produkt erwies sich als identisch mit 61. Dieser ungewöhnliche Reaktionsverlauf, in dem zwei Methylengruppen in eine CO-Doppelbindung eingeschoben werden, wird in der Literatur u. W. nur einmal in einer Fußnote erwähnt, und zwar glauben Bly und Bly [71], bei dem Einwirken eines Überschusses an Sulfoxonium-Methylid auf das auch in 60 vorliegende Ringsystem 64 das Oxacyclobutan 65a erhalten zu haben.

64 65a

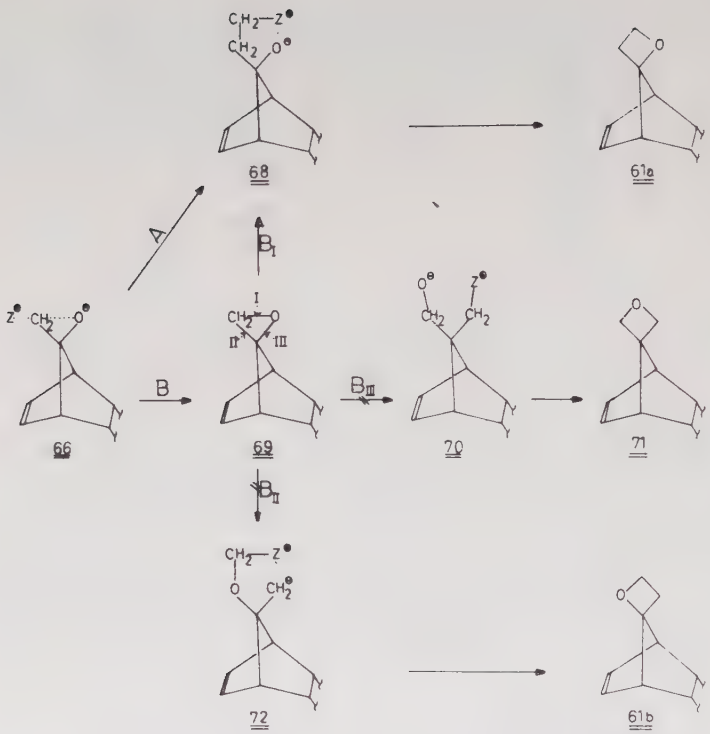
In erster Näherung läßt sich über den Reaktionsmechanismus der doppelten CH_2-Einschiebung folgendes aussagen : Im ersten reversiblen Schritt [63] können grundsätzlich die Betaine 66 und 67 gebildet werden. 66 sollte gegenüber 67 bevorzugt sein, denn einmal fehlt die sterische Hinderung durch die Wasserstoffatome, zum anderen können die π-Elektronen der Doppelbindung mit der positiv geladenen Schwefelgruppe (Z) wechselwirken. In der Tat wird bei der Reaktion äquimolarer Mengen Sulfoxonium-Methylid (53) mit 64 nur das 66 entsprechende Epoxid gefunden [71].



66 67

Z = $-S(CH_3)_2$ (=O)

66 stehen grundsätzlich zwei Wege der Weiterreaktion offen, sie durchlaufen die Zweischenstufen 68 und 69. Dies sei an folgendem Schema veranschaulicht :



In Weg A wird der Epoxidring nicht geschlossen, sondern 53 reagiert mit dem Betain 66 zu dem Zwitterion 68 , das sich unter Ringschluß zum Oxacyclobutan 61a umsetzt.

Im Weg B dagegen wird das Epoxid 69 gebildet, dessen Bindungen formal an drei Stellen heterolytisch gespalten werden können (Wege B_I, B_{II} und B_{III}) und zu den Produkten 61a , 71 und 61b führen. Zwischen 61a und 61b kann beim Vorliegen nur einer Spezies spektroskopisch nicht unterschieden

werden. Wie im folgenden näher erklärt wird, kann man jedoch bei genauerer Analyse des Reaktionsgeschehens die Bildung von 61b weitgehend ausschließen.

Der sterisch nicht besonders anspruchsvolle Angriff des Agens 53 auf die CH_2-Gruppe in 69 führt zum Bindungsbruch bei I. Das Spaltprodukt ist identisch mit 68. Diese Reaktion mündet also in den Weg A, das Endprodukt ist demnach 61a.

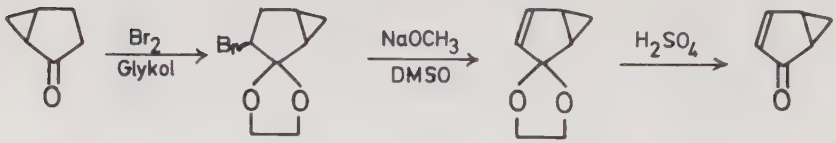
Anders dagegen die Wege B_{II} und B_{III}, die – unter Inversion des Sauerstoffs – die Endprodukte 71 und 61b liefern sollten. Man kann diese Konfigurationsumkehr annehmen, da die Reaktionsbedingungen eine bimolekulare nukleophile Substitution (S_N2) begünstigen würden. Von diesen beiden Reaktionsmöglichkeiten scheint die Bildung des Carbanions 72 ausgeschlossen zu sein, da sie eine C-C-Bindungsspaltung beinhaltet, die unseres Wissens bei Epoxiden nur photochemisch erreicht wurde [72]. Außerdem ist der Angriff von der gesättigten Seite des Moleküls besonders ungünstig.

Die Bildung des Betains 70 stellt dagegen nicht so hohe sterische Anforderungen. Da 71, das NMR-spektroskopisch leicht identifiziert werden könnte, im Reaktionsgemisch jedoch nicht gefunden wurde, kann man annehmen, daß die Reaktion im wesentlichen über 68 gelaufen ist. Somit kann man der isolierten Verbindung eindeutig die Struktur von 61a zuordnen.

Aus diesen Überlegungen geht nicht hervor, ob Weg A, Weg B_I oder eventuell beide gemeinsam beschritten werden. Zur Klärung dieser Frage kann die direkte Umsetzung des Epoxids 69 mit dem Sulfoxonium-Ylid (53) beitragen. Bleibt das Epoxid unverändert, so verläuft die Reaktion nur über das Betain 68 (Weg A). Im anderen Fall könnten erst genaue kinetische Untersuchungen endgültigen Aufschluß geben.

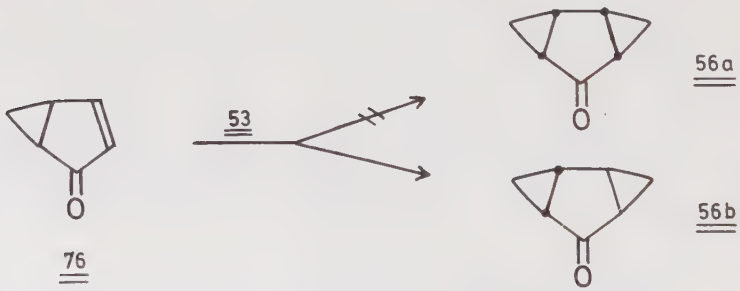
Versuch zur Synthese von 56a über Bicyclo[3.1.0]hexanon

Um die Stufe des Cyclopentadienons (40) zu umgehen, wurde zusätzlich versucht, 56a aus 76 zu synthetisieren: Aus dem leicht zugänglichen Bicyclo[3.1.0]hexanon-2 (73) [73] läßt sich 76 nach Russel [74] in drei Stufen erhalten.



73 74 75 76

Cyclopropanierung des ungesättigten Ketons 76 sollte zu 56a führen. Es zeigte sich jedoch, daß ausschließlich das auf anderem Wege schon dargestellte 56b gebildet wird.



76 56a 56b

Das andersartige Verhalten dieses Ringsystems gegenüber der oben beschriebenen Reaktion zu der cis-Verbindung 55 ist wahrscheinlich auf die erhöhte sterische Wechselwirkung bei der

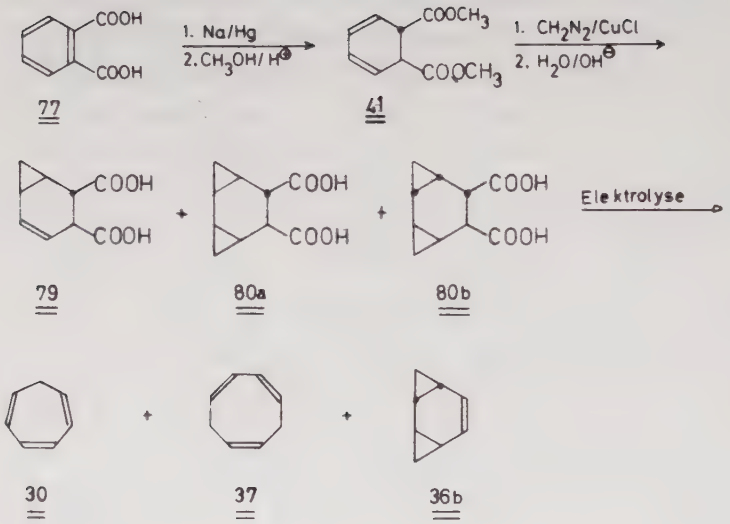
Annelierung des zweiten Dreirings an den Fünfring zurückzuführen. Die Reaktion von 53 mit dem Fünfringsystem führt also nur zu einem trans- Produkt. In einem Sechsringsystem, in dem die sterische Hinderung nicht so stark ist, sollten sich nun zwar Dreiringe von der gleichen Seite annelieren lassen, leider ist jedoch eine geeignete Verbindung nur schwer zugänglich, da diese Systeme leicht aromatisieren. So entsteht aus o-Benzochinon bei einer Michael-Addition bevorzugt das Brenzcatechinderivat [75].

2.2.3 Synthese von trans-δ-Trishomobenzol (18b) über Dihydrophthalsäuredimethylester (41)

2.2.3.1 Synthese und Charakterisierung von 36b

Ausgangspunkt dieses Weges zu 36 war Phthalsäure (77). Durch Reduktion der Säure mit dreiprozentigem Natrium-Amalgam [76] und Veresterung mit Methanol erhält man leicht 41

Die CuCl-katalysierte Cyclopropanierung [77] mit Diazomethan führte zu einem Reaktionsgemisch aus Ausgangsverbindung und den Estern der drei Säuren 79, 80a und 80b. Der schwerer flüchtige Anteil der grob destillierten Lösung bestand nach dem Gaschromatogramm aus den Methylestern von 79 (30%), 80b (65%) und 80a (5%). Auf eine weitere destillative Reinigung wurde verzichtet, da sich schon während der ersten Destillation zeigte, daß sich die Substanzen teilweise zersetzten. Auch die gaschromatographische Trennung bot wenig Aussicht, die einzelnen Verbindungen in genügenden Mengen rein zu gewinnen, da die Retentionszeiten auf einer präparativen Säule etwa ein bis zwei Stunden betragen. Es erschien deshalb günstiger, die Trennung erst auf der Stufe der Kohlenwasserstoffe 30, 37 und 36b vorzunehmen.



Das Estergemisch wurde zu den entsprechenden Dicarbonsäuren 79, 80a und 80b hydrolysiert, die sich elektrolytisch in einem Pyridin/Wasser-Gemisch decarboxylieren ließen [78]. Das Gaschromatogramm des aufgearbeiteten Reaktionsgemisches setzt sich im wesentlichen aus zwei Komponenten zusammen, die nach dem NMR-Spektrum der gaschromatographisch getrennten Proben den Verbindungen 30 und 36b zugeordnet werden können, wobei 30 aus dem bei der Elektrolyse der Dicarbonsäure 79 gebildeten Norcaradien (29) entsteht (Ausbeute an Kohlenwasserstoffen (2%)).

Das Auftreten nur dieser beiden Peaks läßt vermuten, daß 36a nicht entstanden ist, obwohl 80a im Reaktionsgemisch — wenn auch nur zu 5% — vorlag. Jedoch weist das NMR-Spektrum des so

isolierten 36b u. a. je eine Signalgruppe bei $\delta = 2,7$ und $\delta = 6,1$ ppm auf, die nicht von den Protonen des trans-Tricyclooctens (36b) herrühren können. Vielmehr zeigt ein Vergleich mit dem Spektrum von authentischem Cycloocta-1.4.6-trien (37) [79], daß diese Banden den CH_2- bzw. vinylischen Protonen von 37 zuzuschreiben sind. Die gaschromatographische Analyse bestätigt die Annahme, daß die Retentionszeit von 37 mit der von 36b unter den gewählten Bedingungen fast zusammenfällt.

Aus diesen Daten kann man schließen, daß das bei der Elektrolyse in geringer Menge gebildete cis-Tricycloocten (36a) sich spätestens bei der gaschromatographischen Trennung, die bei 60°C durchgeführt wurde, zu 37 umlagert. Wahrscheinlicher ist es jedoch, daß diese [σ4s + π2s]-Cycloversion schon während der Elektrolyse (−10°C) erfolgt.

An dieser Stelle ist es interessant, festzuhalten, daß die thermische Stabilität von 36a beim Ersatz der Cyclopropanringe durch Oxiranringe [80] deutlich erhöht wird. Dies deutet sich bereits in der unterschiedlichen Lage des Oxepin-Benzoloxid- und Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewichtes an [81], obwohl z. B. dem Epoxid annähernd gleiche Ringspannung zukommt, wie dem Cyclopropanring [82]. Auch bei der Gleichgewichtseinstellung von 81 und 82 liegen diese Verbindungen im Mengenverhältnis von 5 : 95 nebeneinander vor [35b], während das überbrückte Kohlenstoffderivat von 36a (83) selbst bei tiefen Temperaturen nicht direkt identifiziert werden konnte [83].

81 82 83

Die zusätzliche Spannung von 83 kann nur zum Teil für diese überdurchschnittliche thermische Labilität verantwortlich gemacht werden. Denn wie die Elektrolyse von 80 zeigt, ist auch der Stammkohlenwasserstoff 36a instabiler als das syn-Benzoldioxid (81).

36b konnte an Hand von Vergleichsdaten aus der Literatur [54] identifiziert werden. Roth und Pelzer [54] beschrieben seine Entstehung aus der Photolyse von Cyclooctatrien-1.3.6 (37), erwähnten jedoch nichts über die Konfigurationsbestimmung. Dem Hydrierungsprodukt schrieben sie die Struktur eines trans-Tricyclo[5.1.0.$0^{2,4}$]octans (84b) zu, über dessen Konfigurationszuordnung jedoch keine Angaben gemacht wurden. Die genaue Bestimmung der Konfiguration gelang erst Braun [30] durch Elektronenbeugungsuntersuchungen an cis- und trans - 84 und durch eine Analyse ihrer NMR-Spektren.

84a

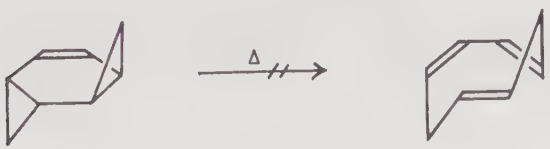
84b

Danach erwartet man für die Absorption der endo-Protonen von 36a ein Quartett bei $\delta = -0,2$ ppm. Die entsprechenden Protonen von 36b sollten dagegen bei $\delta = 0,4$ ppm absorbieren. Das aus der Elektrolyse (80b ⟶ 36b) isolierte Präparat – in seinen spektroskopischen Eigenschaften identisch mit dem von Roth und Pelzer charakterisierten Photolyseprodukt – zeigt bei $\delta = 0,4$ ppm ein Dublett mit einer Feinaufspaltung von 1 Hz. Man kann deshalb dieser Verbindung die Konfiguration

36b zuordnen. Dies wird zusätzlich bestätigt durch die außerordentliche thermische Stabilität dieser Substanz, und durch die Tatsache, daß im Reaktionsgemisch der Elektrolyse Cyclooctatrien (37) gefunden wurde, das mit großer Wahrscheinlichkeit nur aus 36a entstanden sein kann.

Die Photolyse von 37 zu 36b kann man als intramolekulare [$\pi 4a + \pi 2s$]-Cycloaddition auffassen, die nur über angeregte Zustände erlaubt ist.

Die thermische Rückreaktion oberhalb 300°C führt zu den Thermolyseprodukten des Cyclooctatriens 37a[54]. Wahrscheinlich sind an diesem Prozess radikalische Zwischenstufen beteiligt, da die thermisch erlaubte [$\sigma 4s + \pi 2s$]-Cycloversion aus sterischen Gründen kaum möglich sein sollte. Das Endprodukt dieser Synchronreaktion wäre nämlich trans- Cyclooctatrien-1,3,6 (37b), eine Verbindung, die sich aus trans- Cycloocten ableiten läßt, welches selbst schon relativ unbeständig ist[84].

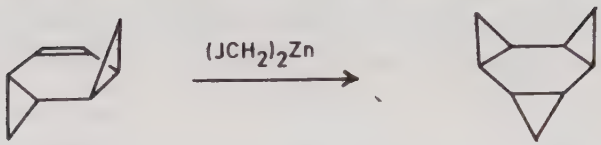


36b 37b

2.2.3.2 Darstellung und Charakterisierung von σ -Trishomobenzol (18b)

36b liefert bei der Umsetzung mit Bis(halogenmethyl)-zink[57] nach der Methode von Conia[85] neben etwa 30% unumgesetzten Ausgangsprodukt ein einheitliches Produkt, bei dem es sich um 18b handeln muß. Denn der Angriff des Carbens ist von beiden

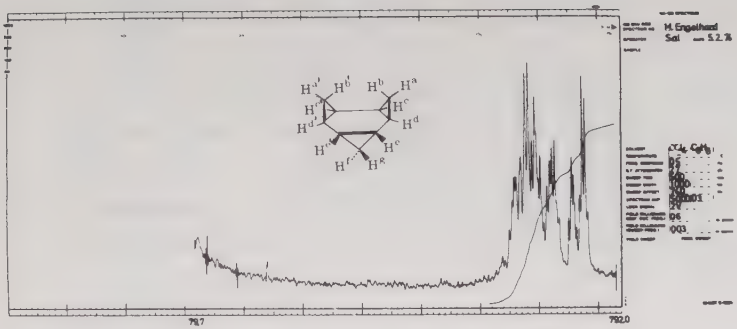
Seiten des Sechsringes sterisch gleichwertig.



36 b

18 b

In Einklang mit der angenommenen Struktur steht das NMR-Spektrum und das Hochauflösungsmassenspektrum (Gef. 120.093772 ; Ber. 120.093896). In dem NMR-Spektrum sind für die dreizählige cis-Form (18a) nur drei, für die spiegelsymmetrische trans-Form (18b) dagegen sieben Protonensorten im Verhältnis $H^a : H^b : H^c : H^d : H^e : H^f : H^g$ wie 2 : 2 : 2 : 2 : 2 : 1 : 1 zu erwarten. Man findet für diese Probe vier unterschiedliche Bandengruppen (Abb. 6) : Das Quartett bei $\delta = -0.1$ ppm (2 H) mit binomialer Intensitätsverteilung hat eine Kopplungskonstante von 5 Hz. Dieses charakteristische Aufspaltungsmuster deutet auf drei benachbarte Kerne mit annähernd gleicher Kopplungskonstante hin. Macht man zudem von der bekannten Tatsache Gebrauch, daß die Kopplungskonstante zwischen trans-ständigen Protonen am Cyclopropanring kleiner ist als zwischen cis-ständigen [86], so läßt sich dieses von zwei Protonen herrührende Quartett den Protonen H^b und $H^{b'}$ zuordnen. Ein zusätzliches Argument ergibt sich aus der starken Abschirmung dieser Protonen, die durch die diamagnetische Anisotropie des direkt benachbarten Dreirings verursacht wird [87].



Abbild. 6 : ^{1}H-NMR-Spektrum von trans- σ -Trishomobenzol (18b)

In gleicher Weise läßt sich das Quartett bei δ = 0.1 dem dritten endo-ständigen Proton H^f zuordnen, während die restlichen sekundären Protonen bei δ = 0.42 ppm absorbieren. Das Multiplett zwischen δ = 0.6 und 1.1 ppm geht auf die angularen Protonen (H^c, H^d und H^e) zurück, in Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß tertiäre Protonen normalerweise bei tieferem Feld absorbieren als sekundäre Protonen [88].

18b zeichnet sich durch ein starres Ringsystem ohne konformative Beweglichkeit aus. Es lassen sich drei Bicyclopropyleinheiten unterscheiden. Zwei Dreiringe nehmen darin die Konformation eines cis-fixierten Bicyclopropyls ein, während sie jeweils mit dem dritten Cyclopropanring ein gauche-Bicyclopropylsystem bilden. Der Diederwinkel zwischen diesen Einheiten sollte aus einer genauen Analyse des komplexen NMR-Spektrums von 18b ermittelt werden können. Denn nach einer von Karplus [89] angegebenen Beziehung hängt die vicinale Kopplungskonstante vom H-C-C-H-Diederwinkel ab. Danach erwartet man für die Kopplungskonstante zwischen H^c und $H^{c'}$ einen Wert von 8 Hz, entsprechend einem Winkel von 0^o +).

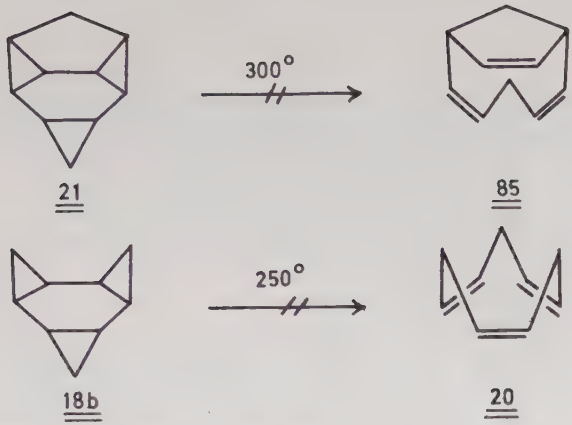
+) Die Winkel wurden aus Dreiding-Modellen gewonnen.

Die Kopplungkonstante zwischen H^d und H^e bzw. $H^{d'}$ und $H^{e'}$ sollte dagegen etwa 1 bis 2 Hz betragen (Winkel : 70^{o} +) [30]. In erster Näherung können dann aus den Winkeln, die mit Hilfe der Kopplungskonstanten bestimmt werden, Rückschlüsse auf die Planarität des zentralen Sechsrings gezogen werden. Da die Fehlergrenze dieser Methode von Karplus [89] aber etwa bei $\pm 5^{o}$ liegt [30], wird eine Bestätigung des Vorliegens eines planaren Sechsrings erst durch Elektronenbeugungsuntersuchungen möglich sein (siehe auch Seite 11).

2.2.3.3 Thermische Stabilität von 18b

Es wurde schon in der Einleitung erwähnt, daß nach den Regeln von Woodward und Hoffmann [38] trans-σ-Trishomobenzol thermisch relativ stabil sein sollte. Danach steht 18b die thermisch erlaubte [σ2s + σ2a + σ2a]-Cycloversion zu Cyclononatrien (20) offen. Diese Reaktion erfordert aber aus sterischen Gründen eine relativ hohe Aktivierungsenergie, da die trans-ständige CH_2-Gruppe auf die Seite der anderen Methylene gedreht werden muß. Bei den für diese Valenzisomerisierung benötigten höheren Temperaturen werden radikalische Ausweichreaktionen möglich. Die Synchronreaktion von 18b zu 20 wird man deshalb wahrscheinlich nicht beobachten können. Unterstützt wird diese Vermutung durch die Analyse der Thermolyseprodukte von trans-Diaman (21) [39]. Es konnten hier nämlich keine Substanzen isoliert werden, die Hinweise auf diesen Synchromechanismus liefern.

+) s. Anmerk. Seite 41



21 85

18b 20

In einem ersten Versuch zum thermischen Verhalten von σ-Trishomobenzol wurde 18b bei einer Einspritzblocktemperatur von 250°C in einen Gaschromatographen injiziert und die Fraktionen mit einem Wärmeleitfähigkeitsmesser gemessen. Es konnten jedoch keine Umlagerungsprodukte festgestellt werden. Das Gaschromatogramm zeigte ausschließlich den Peak des Ausgangsmaterials an. Zieht man die neuen Ergebnisse über das thermische Verhalten des trans-Diademans (21) – das selbst bei 300° noch stabil ist – zum Vergleich heran, und berücksichtigt man, daß dieses Ringsystem stärker gespannt ist als 18b, so wird verständlich, daß σ-Trishomobenzol (18b) selbst bei 250°C noch stabil ist. Um das thermische Verhalten von 18b genauer zu untersuchen, müßte man die Pyrolyse also bei Temperaturen oberhalb 300° C beginnen.

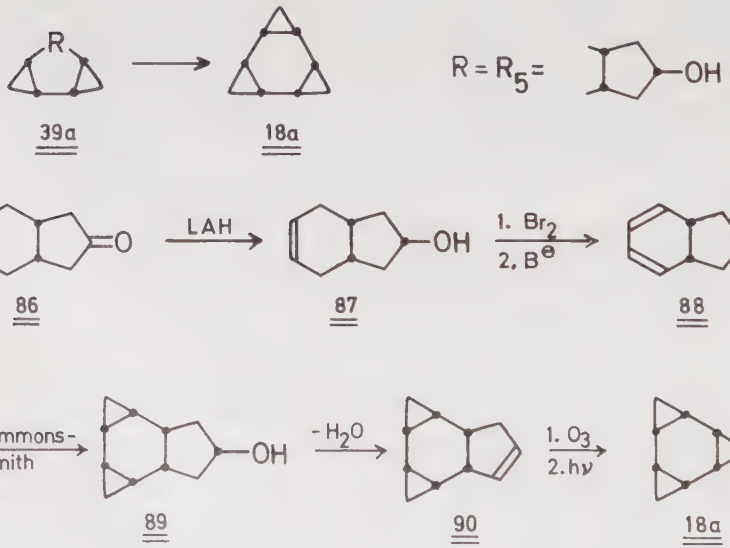
2.2.3.4 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurden verschiedene Wege zur Synthese der beiden Isomeren des σ-Trishomobenzols (18a und 18b) eingeschlagen, wobei die ersten beiden Alternativen (40 → 56a → 58 → 36a bzw. 47 → 42 → 46 → 36a) nicht zum Erfolg führten. Dies lag einmal daran, daß Cyclopentadienon (40) sofort bei seiner Entstehung dimerisierte,

so daß die gewünschte primäre Reaktion des Sulfoxoniummethylids (53) mit 40 ausblieb (Weg 40→56a→58→36a). Zum anderen ließ sich die Ausgangsverbindung für die Einführung von cis-ständigen Dreiringen 42 (Weg 47→42→36a→18a) nur in einem orientierenden Versuch in sehr geringer Menge durch ihr NMR-Spektrum nachweisen.

Es wurde weiterhin gezeigt, daß die Synthese von trans- σ -Trishomobenzol (18b) aus 77 über 36a möglich ist. Im Gegensatz dazu scheint die Darstellung von cis - σ -Trishomobenzol (18a) aus 36a wenig Aussicht auf Erfolg zu bieten, da diese Verbindung sich vermutlich schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen zu Cyclooctatrien (37) umlagert.

Um 18a zu synthetisieren, sollte man also 36a in der Syntheseplanung ausklammern, d. h. 39a muß sich direkt zu 18a umsetzen lassen. Im Folgenden wird kurz ein Weg skizziert, der diese Bedingungen zu erfüllen verspricht (86 ⟶ 88 ⟶ 89 ⟶ 18).



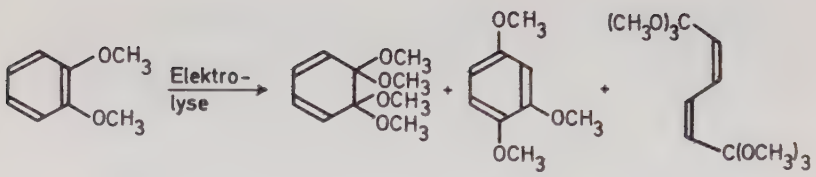
39a 18a 86 87 88 89 90 18a

86 ist nach Heusler [90] leicht aus 47 zugänglich.

Dieser Syntheseweg gründet sich auf Arbeiten von Story [91], die zeigten, daß aus den Ozoniden von Cyclopenten photolytisch Dreiringe gebildet werden. Umlagerungsreaktionen wurden hierbei nicht beobachtet. Man schloß daraus, daß diese Reaktion über einen Singulett-Diradikal-Mechanismus abläuft. Um nun selektiv 89 aus 88 darzustellen, muß die OH-Gruppe in 88 — ein cis-Dihydroindanol — die endo-Position einnehmen, damit sie die eintretenden Methylene auf die Seite des Fünfringes dirigieren kann. Da bereits bei der Reaktion von 86 zu 87 das Lithium-Aluminium-Hydrid bevorzugt von der sterisch weniger gehinderten Seite angreift [94], wird hauptsächlich das richtige Produkt 87 gebildet, das leicht in 88 und 89 zu überführen sein sollte. Nach der Eliminierung von H_2O sollte daraus 90 entstehen, welches durch Ringverengung nach Story [91] in 18a übergehen sollte.

2.2.4 Synthese und Charakterisierung von cis- und trans-Tricyclo[5.1.0.$0^{4,6}$]octan-2,3-dion (14a und 14b)

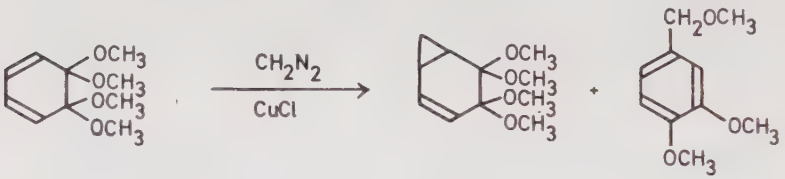
Da o-Benzochinon (12) sich auf Grund seiner Instabilität nicht direkt cyclopropanieren läßt, war es notwendig, ein Derivat des o-Benzochinons als Ausgangsverbindung für die Synthese von cis- und trans- σ - Bishomo-o-benzochinon (14a und 14b) zu wählen. Eine geeignete Substanz, 43, wurde nach Arbeiten von Belleau und Weinberg [93] durch elektrolytische Methoxylierung von Veratrol (91) in 15-prozentiger Ausbeute zugänglich. Durch Variation der Elektrolysebedingungen konnte die Ausbeute von uns auf 54% gesteigert werden.



91 43 93 94

Umsetzung von 43 mit Diazomethan [77]

Die CuCl-katalysierte Reaktion von Diazomethan [77] mit 43 führt nicht nur zu Anlagerungsprodukten des Carbens an die Doppelbindung von 43. Vielmehr wird in gleicher Menge eine Verbindung gebildet, der nach spektroskopischen Daten die Struktur 96 – d. h. eines disubstituierten Benzylmethyläthers – zukommt.

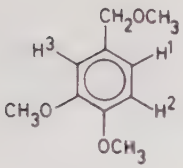
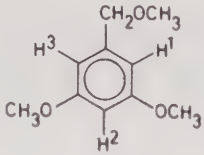
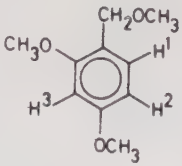


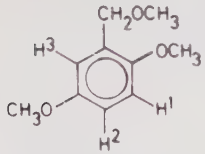
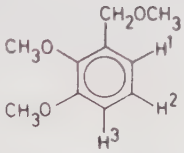
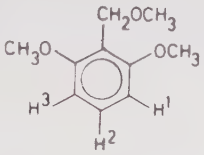
43 95 96

Nach Ausweis des IR-Spektrums (Abb. 28) handelt es sich um einen aromatischen Äther, dessen Molekülionenpeak (m/e = 182) auf einen einkernigen Aromaten schließen läßt. Weitere Daten können aus dem NMR-Spektrum (Abb. 19) dieser Verbindung abgeleitet werden: Im aromatischen Bereich absorbieren drei Protonen in Form eines asymmetrischen Dubletts (relative Intensitäten 1 : 2), so daß für Substituenten nur noch drei Plätze offen stehen. Zwei dieser Substituenten lassen sich auf die beiden dicht beieinander liegenden Singuletts bei δ = 3.77 und 3.72 ppm zurückführen, deren Lage für aromatische Methyläther charakteristisch ist [94]. Das Signal des dritten Substituenten beobachtet man bei δ = 4.24 und 3.12 ppm in Form von zwei scharfen Linien mit einem Intensitätsverhältnis

von 2 : 3. Ihre Frequenzen entsprechen den Absorptionen des Benzylmethyläthers (97), die bei δ = 4.32 und 3.24 ppm liegen[95] : 96 ist also ein Dimethoxy-Derivat des Benzyläthers 97, bei dem man sechs Stellungsisomere unterscheiden kann. Welches der sechs möglichen Isomeren (96a-96f) hier vorliegt, läßt sich mit Hilfe von empirischen Substituenten-Konstanten nach Jackman und Sternhell[96] abschätzen.

Tab. 2 : Chemische Verschiebung der aromatischen Protonen von 96a-96f berechnet nach Jackman und Sternhell[96]

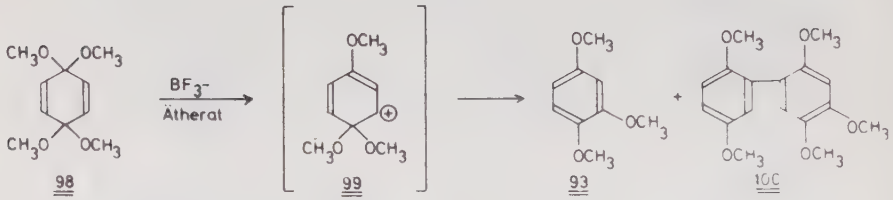
	 96a	 96b	 96c
H^1	6.71	6.37	6.91
H^2	6.65	6.31	6.37
H^3	6.65	6.37	6.31

	 96d	 96e	 96f
H^1	6.65	6.71	6.37
H^2	6.65	6.71	6.31
H^3	6.65	6.65	6.37

Die experimentellen Daten (δ = 6.70, 6.66 und 6.66 ppm) stimmen

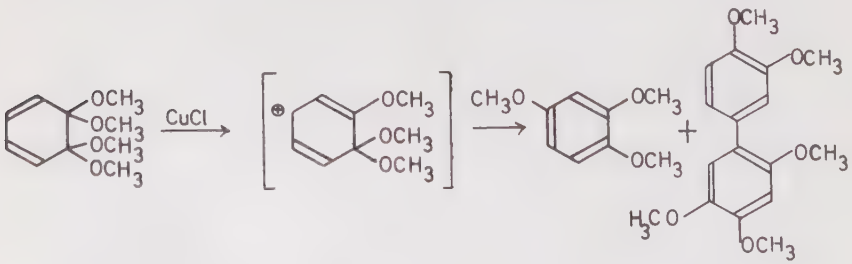
mit den berechneten Werten von 96a ausgezeichnet überein. Unterstützt wird diese Zuordnung durch Überlegungen über die Bildungsweise von 96a aus 43 :

Belleau und Weinberg [93] beschreiben in ihrer Arbeit über die Elektrolyse von Dimethoxybenzolen die exotherme Reaktion von 98 mit BF_3-Ätherat über das Zwischenprodukt 99 zu 93 und 100 , wobei 100 nach den Autoren aus der Reaktion von 99 mit 93 entsteht.



98 99 93 100

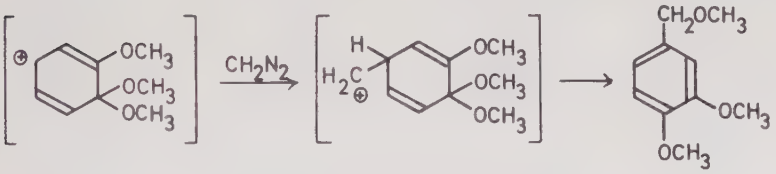
Läßt man nun den Katalysator der Cyclopropanierungsreaktion — die schwache Lewis-Säure CuCl — allein auf 43 wirken, so entsteht unter positiver Wärmetönung 93 und 102. 102 wird durch sein NMR-Spektrum (Banden bei 6.8[5 arom. H/m] 4.8[5 Singuletts (-OCH_3)](Abb.20) und durch seine Elementaranalyse ausgewiesen.



43 101 93 102

Auch hier kann man annehmen, daß aus dem Kation 101 teilweise 93 gebildet wird, welches dann mit 101 weiterreagiert zu 2.4.4'.5.5'-Pentamethoxydiphenyl (102).

Bei der Reaktion 43 ⟶ 95 + 96 ist es nun plausibel anzunehmen, daß das auch hier intermediär gebildete 101 mit Diazomethan zu 103 umgesetzt wird, welches dann mit überschüssigem Methanolat das Endprodukt 96 bildet.

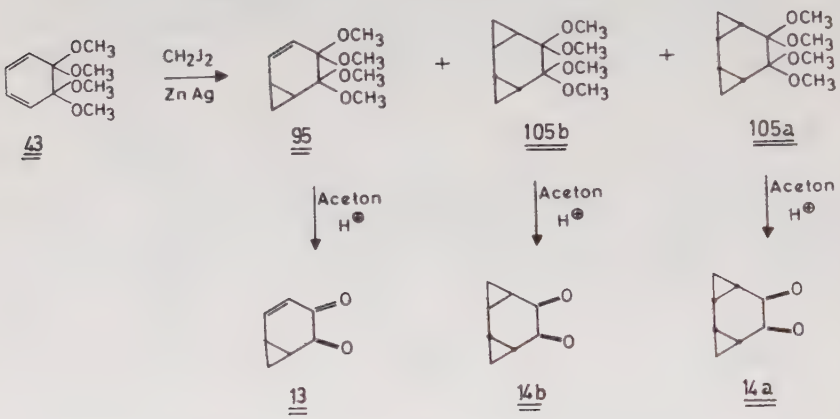


101 103 96

Umsetzung von 43 nach der Methode von Simmons-Smith [57]

Günstiger als die oben beschriebene Umsetzung von 43 mit Diazomethan unter CuCl-Katalyse ist die Cyclopropanierung von 43 mit einem Überschuß von Simmons-Smith-Reagenz [57], das nach der Variante von Conia [85] hergestellt worden war. Man erhielt hierbei ein Gemisch aus Ausgangsprodukt (43), 2,2',3,3'-Tetramethoxybicyclo[4.1.0^{6,1}]hepten-4 (95) und den beiden Isomeren cis- und trans-2,2',3,3'-Tetramethoxytricyclo[5.1.0.0^{4,6}]octan (105a bzw. 105b). Nach gaschromatographischer Trennung konnte 95 und 105b rein erhalten werden. Die Isolierung von 105a stieß dagegen auf Schwierigkeiten, da die Retentionszeiten von 105a und 105b so ähnlich sind, daß bei einer Trennung im präparativen Maßstab die Peaks von 105a und 105b im Gaschromatogramm sich

überlagern. Nach mehrmaligen Trennungen konnte dann allerdings eine Fraktion erhalten werden, die zu 80 Prozent aus 105a bestand. Auf weitere Reinigung wurde verzichtet, denn nach der Entketalisierung kristallisierte aus Ligroin reines 14a aus. Die Gesamtausbeute über alle Ansätze betrug etwa zehn Milligramm (1 Prozent).

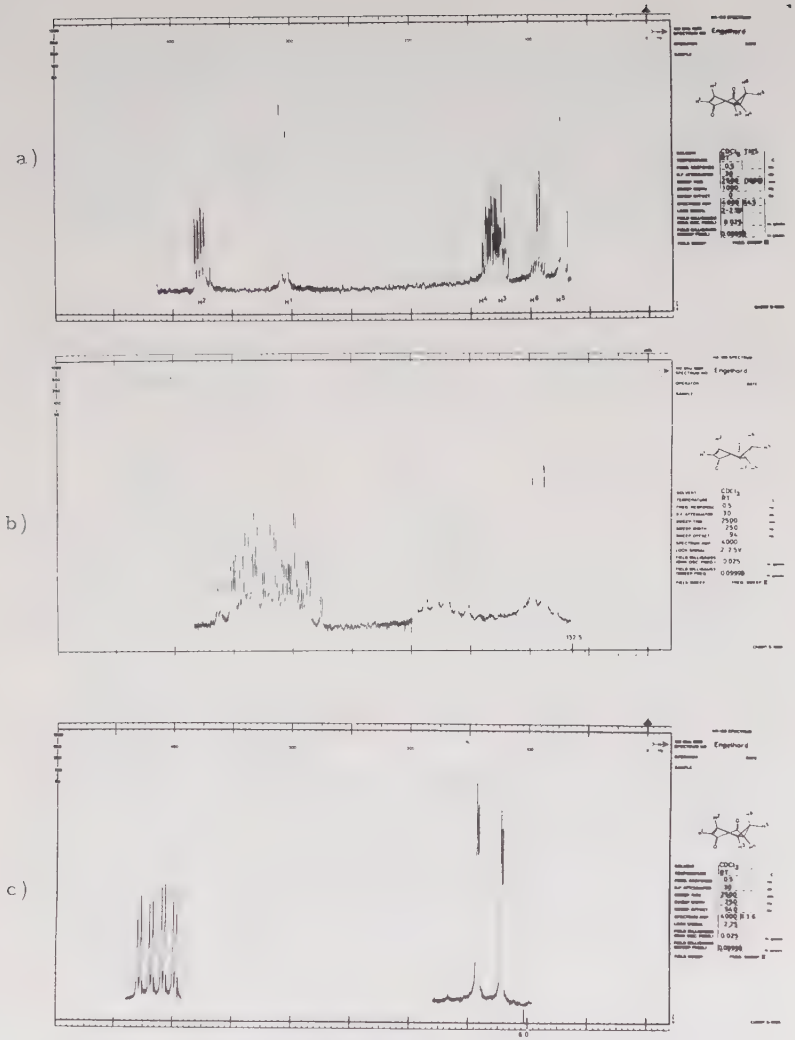


43 95 105b 105a 13 14b 14a

Die Umketalisierung gelang mit der zwanzigfachen Menge Aceton an einem sauren Ionenaustauscher (Amberlite). Es entstanden aus den Ketalen 95, 105a und 105b das Bicyclo[4.1.$0^{6,1}$]hepten-4-dion-2,3 (13) sowie den beiden Isomeren des σ-Bishomo-o-Benzochinons, das cis- und trans-Tricyclo[5.1.0.$0^{4,6}$]octan-2,3-dion (14a und 14b).

Charakterisierung von 13, 14a und 14b

13, eine leuchtend gelb gefärbte kristalline Substanz mit einem Schmelzpunkt von 58°C, hat das charakteristische NMR-Spektrum eines Vinylcyclopropans [97] (Abbild. 7).
Allerdings weichen die chemischen Verschiebungen der Protonen von 13 durch die magnetischen und elektronischen Effekte der Carbonylgruppen von denen des Vinylcyclopropans etwas ab.



Abbild. 7 : NMR-Spektrum von 13 a) Sweep Width 1000 Hz
b) Sweep Width 250 Hz (Cyclopropanbereich)
c) Sweep Width 250 Hz (olefinischer Bereich)

So kann man den olefinischen Bereich (Abbild 7c) des Spektrums nach erster Ordnung deuten, denn die relative chemische Verschiebung zwischen den vinylischen Protonen H^1 und H^2 ist groß gegenüber ihrer Kopplungskonstante. Das Verhältnis $J/\nu_0\delta$ beträgt nämlich 0.085. Die starke Entschirmung von H^2 gegenüber H^1 ist auf die Beteiligung mesomerer Grenzstrukturen wie z.B. 107a ⟶ 107b zurückzuführen.

107a 107b

Man kann diesem Teil des Spektrums vier Kopplungskonstanten entnehmen. Es sind dies, wie eine Berechnung von Auf der Heyde [98] bestätigt, $J_{12} = 10.12$ Hz, $J_{13} = 0.72$ Hz, $J_{23} = 5.12$ Hz und $J_{24} = 1.36$ Hz (siehe Tab. 3). Die Kopplungskonstante zwischen H^2 und H^3 ist, da sie Aufschluß über den Diederwinkel zwischen H^2 und H^3 ermöglicht, besonders interessant im Hinblick auf die Konformation dieses Moleküls. Darauf soll im nächsten Kapitel näher eingegangen werden.

Die sekundären Protonen H^5 und H^6 weichen in ihren chemischen Verschiebungen von denen der angularen Protonen H^3 und H^4 etwas ab wobei H^6 durch die Anisotropie der Doppelbindung [99] stärker abgeschirmt wird als H^5. Die Kopplungskonstanten zwischen den cis-ständigen Cyclopropylprotonen sind erwartungsgemäß größer als die Kopplungskonstanten zwischen den trans-ständigen Protonen [86]. Die geminal-Kopplung J_{56} mit einem Wert von −4,51 Hz ist typisch für Cyclopropanringe [100] Das IR-Spektrum von 13 (Abb. 30) zeigt zwei Banden bei 3040 und 3010 cm^{-1}.

die den olefinischen und Cyclopropyl-C-H-Valenzschwingungen zuzuordnen sind, wobei offenbleibt, welche dieser Frequenzen auf den Dreiring zurückzuführen ist. Die beiden Valenzschwingungen des α-Dicarbonylsystems (ν_s und ν_{as}) liegen bei 1710 und 1675 cm^{-1}. Die Bande bei 1605 cm^{-1} kann als Valenzschwingung der CC-Doppelbindung interpretiert werden.

Im UV-Spektrum von 13 (Abb. 35) überlagert die intensive π-π^*-Bande einen großen Wellenbereich, dessen Absorptionsmaximum bei 217 nm (C_6H_{12}) liegt. Die für die gelbe Farbe verantwortliche n-π^*-Bande bei 452 nm zeigt Schwingungsfeinstruktur.

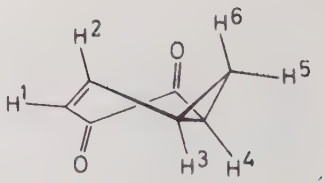
Der Strukturbeweis für die beiden Isomeren des α-Bishomo-o-benzochinons (14a und 14b) stützt sich hauptsächlich auf einen Vergleich der NMR-Spektren der Ausgangsverbindungen 105a und 105b (Tab. 3).

Sowohl 105a als 105b sollten jeweils zwei Signale für die zwölf Methoxylprotonen aufweisen ; allerdings kann man für die der OCH_3-Protonen in 105a einen größeren Abstand voneinander erwarten als für die entsprechenden Protonen in 105b . Denn in 105a sollte der anisotrope Einfluß der Dreiringe auf ihrer Seite des Sechsringes größer sein als auf der von den Dreiringen abgekehrten Seite. So wird $\Delta\nu$ für 105a zu 20 Hz, aber für 105b zu 2 Hz beobachtet.

Weiterhin findet man in 105a , bedingt durch die Anisotropie des unmittelbar benachbarten Dreirings, die Resonanz der endo-Protonen (H^6) bei höherem Feld als in 105b . Für die Signale von H^6

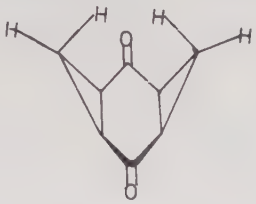
Tab. 3 : ^{1}H-NMR-Daten von 95, 105a, 105b, 13, 14a und 14b

(δ-Werte in ppm relativ zu TMS ; Kopplungskonstanten (J) in Hz)



	95	105a	105 b	13	14a	14b
O-CH_3	3.26 (3H/s) 3.36 (3H/s) 3.38 (3H/s) 3.45 (3H/s)	3.06 (6H/s) 3.26 (6H/s)	3.32 (6H/s) 3.34 (6H/s)			
H^1	5.37 (1H/d)			6.16 (1H/q)		
H^2	5.98 (1H/q)			7.53 (1H/o)		
H^3	1.3 (2H/m)	1.0 (4H/m)		2.50 (1H/m)	2.05 (4H/m)	1.98 (4H/m)
H^4				2.70 (1H/m)		
H^5	0.9 (2H/m)	0.16 (2H/q)	0.9 (6H/m)	1.87 (1H/o)	1.24 (2H/t)	1.02 (2H/q)
H^6		0.6 (2H/t)	0.5 (2H/m)	1.47 (1H/o)	1.08 (2H/q)	1.28 (2H/q)
	J_{12} = 11 J_{13} = 4			J_{12} = 10.12 J_{35} = 8.08 J_{13} = 0.72 J_{36} = 4.96 J_{23} = 5.12 J_{45} = 9.58 J_{24} = 1.36 J_{46} = 5.47 J_{34} = 6.15 J_{56} = -4.51		

in den α-Diketonen 14a und 14b [x] sollte ähnliches gelten. Sie erfahren jedoch in 14a durch die Carbonylgruppen eine so starke Entschirmung, daß sie bei niedrigerem Feld auftreten als die exo-Protonen H^5. Die entsprechenden Kerne in σ-Bishomo-p-Benzochinon (92a) verhalten sich nach Dreiding [101] in analoger Weise.



92a

Im IR-Spektrum (Tab. 5) der beiden isomeren Diketone 14a und 14b finden sich im Bereich der Cyclopropyl-C-H-Valenzschwingung drei Banden bei 3090, 3055 und 3015 cm^{-1} für 14a bzw. vier Banden bei 3090, 3055, 3015 und 3005 cm^{-1} für 14b (siehe Abb. 32 und 34).

Beide Verbindungen zeigen, entgegen der Erwartung, am KBr-Pressling, aber auch im Lösungsspektrum (C_2Cl_4) nur eine intensive CO-Bande. Dies entspricht möglicherweise einer besonders schwachen Kopplung zwischen den beiden CO-Oszillatoren. Der ungewöhnlich starke Lösungsmitteleinfluß auf diese Bande von 14b könnte darauf

---

x) Die Zuordnung der Cyclopropylprotonen von 14b wird bestätigt durch ein Experiment, das mit NMR-Verschiebungsreagentien [102] durchgeführt wurde. Danach werden die Protonen, die dem paramagnetischen Zentrum des Übergangsmetalls am nächsten stehen, am stärksten entschirmt (wobei das Übergangsmetall am α-Dicarbonylsystem angreift). So beobachtet man für H^3 die größte Verschiebung, während H^5 am wenigsten verändert wird. Leider wurde die Qualität des Spektrums bei Zugabe größerer Mengen Verschiebungsreagenz so schlecht, das eine Auswertung nach erster Ordnung unmöglich wurde.

zurückgehen, daß im Kristall eine wohl energieärmere Konformation vorliegt als in Lösung. Dies soll im nächsten Abschnitt (Seite 63) näher besprochen werden.

Das UV-Spektrum (Abb. 36) von 14a weist Maxima bei 360 nm, 317 nm und 214 nm auf. Die beiden langwelligen Banden entsprechen den n-π^* -Übergängen des α-Dicarbonylsystems [103], während bei 214 nm eine Charge-Transfer-Bande liegt [104]. In 14b dagegen ist die kurzwelligere n-π^* -Bande nur als Schulter auf der Charge-Transfer-Bande (214 nm) angedeutet. Die langwellige Absorptionsbande von 14b hat bei 373 nm ihr Maximum (siehe Abb. 37).

Die Bruttoformel $C_8H_8O_2$ wurde durch Hochauflösungsmassenspektrometrie für beide Spezies (14a und 14b) bestätigt.

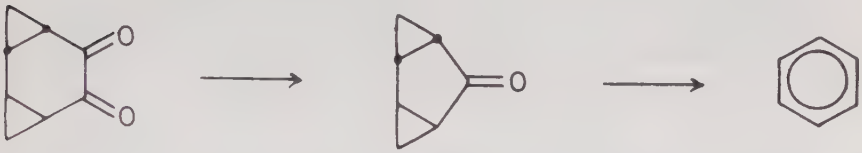
Beide Verbindungen bilden schwach gelbe Kristalle mit einem Schmelzpunkt bei 89°C (14a) bzw. 91°C (14b).

2.2.5 Thermolyse von 14b

Bei der Gasphasenthermolyse von 14b in einem Vakuum-Strömungssystem konnte neben unverändertem Ausgangsmaterial (80%) nur Benzol nachgewiesen werden, das durch einen Vergleich mit den Massen- bzw. NMR-spektroskopischen sowie gaschromatigraphischen Daten von authentischem Benzol identifiziert wurde.

14b 108 28

Um die Bildung von Benzol zu erklären, ist es plausibel anzunehmen, daß unter Abspaltung von zwei CO das Diradikal 108 entsteht. Diese Fragmentierung von α-Dicarbonylverbindungen wird durch Ergebnisse aus der Literatur belegt [105], die allerdings auch zeigten, daß es sich um einen stufenweisen Mechanismus handeln kann [106]. Am Beispiel von 14b sei ein derartiger Reaktionsverlauf über das Zwischenprodukt 56b veranschaulicht :

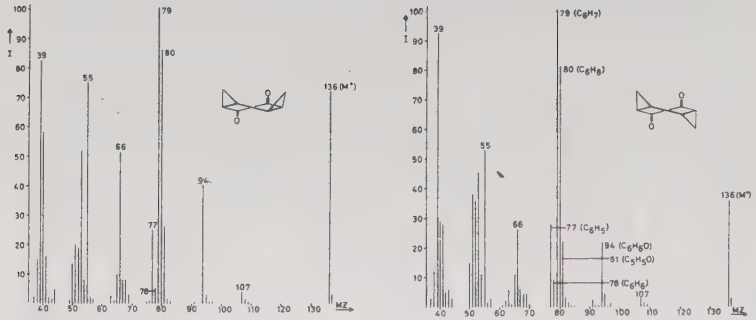


14b 56b 28

Nach Gajewski und Nan Shih [66], die 56b erstmals beschrieben, ist es bei 200°C jedoch noch stabil. Sie gewannen 56b nämlich durch Sublimation aus einer KOH-Schmelze bei 200°C.

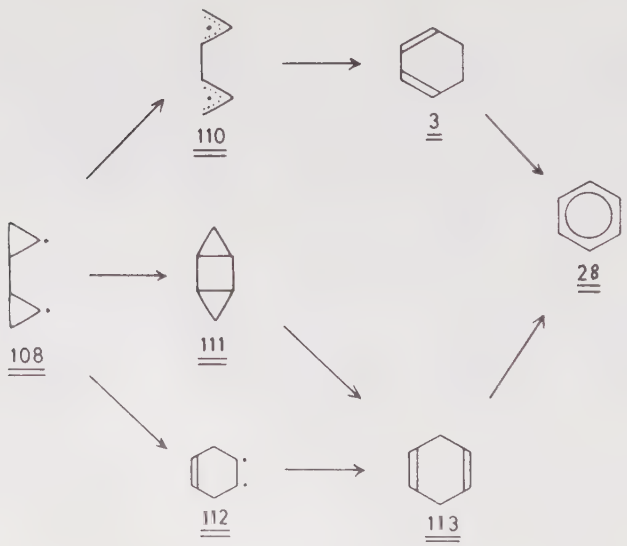
Da die Pyrolyse von 14b aber gerade bei dieser Temperatur durchgeführt wurde und sich kein Hinweis auf die Entstehung von 56b fand, läßt sich dieser zweistufige Mechanismus ausschließen. Die erste Stufe der Thermolyse von 14b ist also die Eleminierung von 2 CO unter Bildung des Diradikals 108 .

Unterstützt wird diese Vermutung durch das Massenspektrum von 14b (Abbildung 8), bei dem der M^+-CO-Peak (m/e = 106) nur eine geringe Intensität aufweist (2%), während der Hauptzerfallsweg über $M^+ - C_2O_2$ beschritten wird.

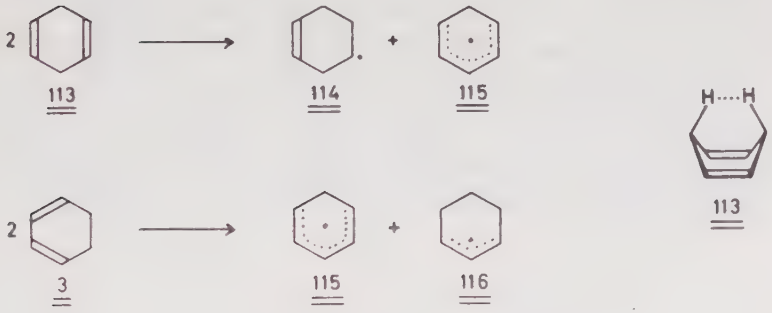


Abbild. 8 : Massenspektrum von 14a und 14b. Die angegebenen Molekülfragmente wurden durch einen Massenvergleich (Peakmatching) bewiesen.[107]

Das C_6H_8-Diradikal 108 kann nun in dreierlei Weise weiterreagieren:



Die Öffnung der Dreiringe führt zu einem Diradikal mit zweifacher Allylstruktur (110), das sich zu Cyclohexadien-1,3 (3) stabilisieren kann. Tricyclo[3.1.0.0^{2,4}]hexan (111) dagegen wird durch Rekombination des Diradikals 108 gebildet, während Cyclohexadien-1,4 (113) aus 108 über 112 entstehen kann. Beide Cyclohexadienderivate können wiederum Folgeprodukte der thermischen Umwandlung von 111 x) sein. Nähere Auskunft über den Reaktionsverlauf zu Benzol gibt das thermische Verhalten von 3 und 113. Nach Benson und Shaw [108] sowie Ellis und Frey [109] wird nämlich für die H_2-Eliminierung aus Cyclohexadien-1,3 (3) ein radikalischer Kettenmechanismus angenommen, die Endprodukte sind danach Cyclohexen und Benzol. Cyclohexadien-1,4 dagegen spaltet bei relativ niedrigen Temperaturen unter Bildung von Benzol intramolekular H_2 ab, wobei die Kettenreaktion hier eine untergeordnete Rolle spielt.

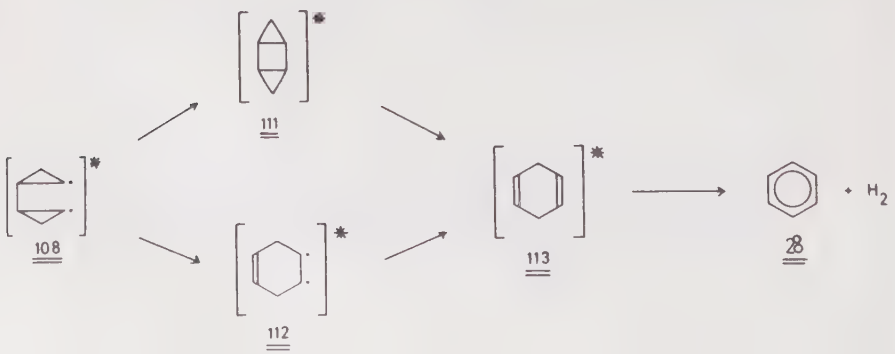


x) Die Kinetik der thermischen Isomerisierung von Tricyclo[3.1.0.0^{2,4}]-hexan (111) wurde von Baldwin und Ollerenshaw [110] untersucht. Siehe auch: "Orbital-Symmetrie-Disallowed Energetically Concerted Reaction" von Baldwin, Andrist und Pinschmidt [111]

Dieses unterschiedliche Verhalten wird einmal auf die größere Stabilität der bei der Kettenreaktion von 3 entstehenden Radikale (115 und 116) zurückgeführt, zum anderen stehen die geminalen Wasserstoffatome in 113 so günstig, daß sie einstufig eliminiert werden können.

Da nun bei der Pyrolyse von 14b kein Cyclohexen entstand, und die Fragmentierung bei Temperaturen erfolgte, bei denen Cyclohexadien-1,3 noch nicht disproportioniert, kann man den Weg über 110 ausschließen. Darüberhinaus scheint ein radikalischer Kettenmechanismus ausgeschlossen zu sein, da unter den gegebenen Thermolysebedingungen intermolekulare Reaktionen ausbleiben müssen.

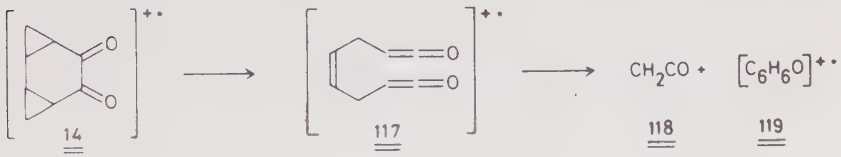
Es schließt sich hier aber die Frage an, warum Cyclohexadien-1,4 (113), das Folgeprodukt von 111 oder 112 im Reaktionsgemisch nicht gefunden wurde, obwohl es wahrscheinlich während der Reaktion entsteht, und bei einer Pyrolysetemperatur von 200°C noch nicht vollständig zu Benzol zerfallen sollte. Eine mögliche Erklärung könnte sein, daß bei der Abspaltung der beiden CO-Gruppen aus 14b ein Teil der Energie, die aus der Spaltung resultiert im Kohlenwasserstoffrumpf gespeichert wird. Das so chemisch aktivierte 113[112)] sollte sofort H_2 eliminieren können. Auch bei der thermischen Isomerisierung von 111 entsteht nach Baldwin und Ollerenshaw[110)] aus aktiviertem Cyclohexadien-1,4 Benzol



so daß es plausibel erscheint, die thermische Fragmentierung von 14b über die Stufen 111 bzw. 112 → 113 → 28 zu formulieren.

Welche der einzelnen Zwischenprodukte allerdings in diesem Fragmentierungsprozeß auftreten kann hier nicht entschieden werden. Genauere Ergebnisse wird man dann auch nur durch kinetische Messungen und durch die Bestimmung der Aktivierungs-Parameter gewinnen können.

Es wurde schon darauf hingewiesen, daß im Massenspektrum der Hauptzerfallsweg von 14b über die C_2O_2-Eliminierung verläuft[x]. Hier wird allerdings noch eine zweite Möglichkeit gewählt, bei der primär Keten gebildet wird. Eine Ringöffnung, die die Ketenstruktur vorbildet, muß dieser Fragmentierung vorgelagert sein.



14 117 118 119

x) Das Massenspektrum von 14a ist, bis auf kleine Intensitätsunterschiede mit dem von 14b fast identisch (Abbild. 8)

Diese Ringöffnung wird bei 120 zur Hauptreaktion [113], sodaß der oben vorgeschlagene Mechanismus plausibel ist.

120 121

3. Allgemeiner Teil

Die Eigenschaften konjugierter Moleküle, früher allgemein mit Hilfe der Resonanztheorie [114] erklärt, werden heute nicht mehr allein auf π-Elektronendelokalisation (Konjugation) zurückgeführt, sondern ein Teil der Effekte geht auf die Änderung der Hybridisierung, die beim Übergang von einer Einfachbindung zu einer Doppelbindung erfolgt, zurück [115]. Die Resonanzenergie, die man z. B. aus Hydrierungswärme oder Verbrennungswärme gewinnt, ist damit nicht notwendig gleich der Delokalisationsenergie.

Für die Untersuchung dieser konjugativen Wechselwirkung stehen aber verschiedene andere Methoden zur Verfügung. Zum Beispiel erlauben die Ionisationspotentiale, die aus Photoelektronenspektren [116] gewonnen werden, eine direkte Korrelierung mit den Energien der höchsten besetzten Orbitale eines konjugierten Moleküls. Dadurch werden Aussagen zur konjugativen Wechselwirkung im Grundzustand dieser Moleküle möglich. Weitere Informationen über die Natur dieser Wechselwirkung lassen sich auch aus Torsionspotentialkurven gewinnen [31].

In dieser Arbeit nun wurde für die Analyse der Wechselwirkung zwischen den Dreiringen in 18b, sowie der Dreiringe mit dem α-Dicarbonylsystem in 13, 14a und 14b NMR-, IR- und UV-spektroskopische Daten verwendet.

Die UV-Daten gestatten allerdings nur eine qualitative Aussage darüber, ob ein System überhaupt konjugationsfähig ist, da ein elektronischer Übergang nur die Differenz der Energien von angeregtem- und Grundzustand wiederspiegelt. Aussagen über das Ausmaß der Konjugation im Grundzustand sind dadurch nicht möglich.

Die Analyse der UV-Spektren von Cyclopropylketonen wird zusätzlich erschwert durch die Unsicherheit in der Zuordnung der Absorptionsbanden. So läßt sich zwar die langwellige n-π^*-Bande durch Lage, Intensität und Lösungsmittelverhalten eindeutig charakterisieren [117], die kurzwellige Bande im Bereich von 200 nm wurde jedoch bisher entweder einem π - π^* -Übergang [118] oder einem n- σ^* -Übergang [119] zugeordnet. Nach neueren Untersuchungen von Meyer, Muel und Kasha [104] liegen jedoch in diesem Bereich zwei Übergänge: Eine Charge-Transfer-Bande vom antisymmetrischen Walsh-Orbital (e_A) des Cyclopropans zum antibindenden π-Orbital der Carbonylgruppe (π^*) überdeckt den – auch bei gesättigten Ketonen in diesem Bereich liegenden — n-σ^*-Übergang.

Da man aber annehmen kann, daß die n-σ^*-Bande durch Konjugationswechselwirkung nur wenig beeinflußt wird, kann eine bathochrome Verschiebung dieses kurzwelligen Absorptionsmaximums beim Übergang von gesättigten Ketonen zu α-Cyclopropylketonen der Charge-Transfer-Bande (e_A-π^*) zugeschrieben werden. Weiterhin sollte sich diese Bande in erster Näherung mit der π - π^* -Bande ungesättigter Ketone vergleichen lassen.

3.1. Vergleichende Diskussion der spektroskopischen Daten in der Reihe 12, 13, 14a bzw. 14b und 122

In der Einleitung wurde bereits darauf hingewiesen, daß der Sechsring in den beiden Diketonen 14a und 14b nicht planar ist. Für 14a resultieren daraus zwei energiegleiche Konformationen, dagegen sollten die beiden möglichen Halbwannenformen von 14b unterschiedliche Energien aufweisen.

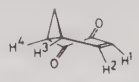
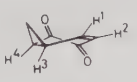
In der Einleitung wurde weiterhin gezeigt, daß der Interplanarwinkel zwischen den beiden Carbonylgruppen in den Konformeren 14a und 14b etwa 60° beträgt. Bestätigt wird diese Voraussage durch die Lage der langwelligen n - π^* -Bande von 14a und 14b . Nach Leonard und Mader [120] ist nämlich die Lage dieser Bande in α-Diketonen abhängig vom Diederwinkel zwischen den Carbonylgruppen. So absorbiert zum Beispiel Campherchinon (123), dem nach Dreidingmodellen ein Winkel von 0° zukommt bei 478 nm [121], während 122 mit einem Interorbitalwinkel von 30° sein Maximum bei 380 nm hat. Die Lage der entsprechenden Bande von 14a und 14b , bei 366 bzw. 379 nm läßt auf einen Winkel zwischen 30° und 60° schließen.

Zwischen 250 und 330 nm findet man für 14a und 14b , wie bei vielen anderen α-Diketonen schwach ausgeprägte Absorptionsmaxima. Die entsprechende Bande im Campherchinon (123) wird einem zweiten n- π^* -Übergang zugeordnet [121], obwohl sie, wie auch die in 14a und 14b , entgegen der Blauverschiebungsregel von McConnell [122], beim Wechsel zu polaren Lösungsmitteln bathochrom verschoben wird. Dies kann auf die Überlappung mit der benachbarten starken Charge-Transfer-Bande, die in polaren Solventien langwelliger absorbiert zurückgeführt werden [123].

Für 13 finden sich nun ähnliche Verhältnisse (Tabelle 4).

Die beiden möglichen Konformeren 13' und 13" unterscheiden sich nur in dem für konjugative Wechselwirkungen zwischen Dreiring und ungesättigtem System wichtigen Diederwinkeln α_2 und α_3 , während die Winkel zwischen beiden Carbonylgruppen sowie zwischen der Carbonylgruppe und der Doppelbindung in beiden Konformeren gleich sind. Von 13' und 13" hat 13' die günstigeren Voraussetzungen für eine konjugative Wechselwirkung

Tab. 4 : Diederwinkel in 13' und 13''

	 13'	 13''
α_1	40°	40°
α_2	20°	50°
α_3	0°	60°
α_4	30°	30°

zwischen dem Dreiring und seinem ungesättigten Nachbaratomen. Es läßt sich deshalb erwarten, daß das Konformeren-Gleichgewicht zu Gunsten von 13' verschoben ist, wenn nicht noch destabilisierende Faktoren zu berücksichtigen wären : Es zeigte sich nämlich bei der Analyse der Potentialkurve des Vinylcyclopropans[12 4)], daß die ungünstigen Faktoren, die die s-cis-Form destabilisieren, so stark überwiegen , daß nur ein dreizähliger Potentialverlauf gefunden wurde, der die s-cis-Konformation nicht beinhaltet. Die sterisch ungünstigen Bedingungen ekliptischer Konformationen sollten danach in 13' mit einem Diederwinkel von nur 20° noch vorhanden sein. Gegenüber 13'' sind also bei 13' sowohl stabilisierende als auch destabilisierende Faktoren wirksam, so daß sich keine gesicherten Voraussagen über die Lage des Gleichgewichts machen lassen.

In der NMR-Spektroskopie steht nun eine Methode zur Verfügung, die den energetischen Unterschied zwischen den beiden Konformeren 13' und 13" quantitativ erfassen kann. Die oben schon erwähnte Beziehung von Karplus [89] stellt nämlich die Abhängigkeit der vicinalen Kopplungskonstante vom Torsionswinkel dar. Damit läßt sich die Kopplungskonstante zwischen H^2 und H^3 in 13' und 13" aus den bekannten Torsionswinkeln getrennt berechnen. Günther, Klose und Cremer [125] geben in ihren Untersuchungen über das Vinylcyclopropansystem eine modifizierte Karplus-Gleichung an, die den experimentellen Befunden am besten gerecht wird. Setzt man die aus Dreiding-Modellen bestimmten Diederwinkel α_2 und α_3 in die Beziehung

$$^3J = 5.0 - 1.8 \cos\alpha + 4.3 \cos 2\alpha$$

ein, so läßt sich die vicinale Kopplungskonstante für 13' zu $^3J' = 7.1$ Hz und für 13" zu $^3J'' = 3.1$ Hz erhalten. Nun liegt nicht ein Konformeres zu hundert Prozent vor, so daß die beobachtete Kopplungskonstante (J^{beob}) nur einen Mittelwert darstellt. Für sie gilt die Beziehung

$$^3J^{beob} = x' J' + x'' J''$$

wobei x' und x" die Molenbrüche der beiden Konformeren 13' und 13" bedeuten. Da die Summe der Molenbrüche durch die Gleichung

$$x' + x'' = 1$$

gegeben ist, lassen sie sich aus den aus der Karplus-Gleichung berechneten Kopplungskonstanten J' und J" und aus der beobachteten Kopplungskonstante J^{beob} ausrechnen.

Mit $J^{beob} = 5.12$ Hz ergibt sich für $x' = 0.51$ und für $x'' = 0.49$, das heißt, bei Zimmertemperatur liegen beide

Konformere in annähernd gleichen Konzentrationen vor. Wird der bei dieser Näherung nicht unbeträchtliche Fehler berücksichtigt, so läßt sich nicht entscheiden, welches Konfomere energetisch begünstigt ist. Dies müßte aber aus der Temperaturabhängigkeit von J^{beob} erkannt werden können.
Vergleicht man dieses Ergebnis mit den Verhältnissen in 14b, das im Gegensatz zu 14a auch in zwei unterschiedlichen Konformationen vorliegen sollte, so ist hier allerdings eine höhere Population in 14b' zu erwarten (s. auch S. 8), denn der Diederwinkel zwischen den α-ständigen tertiären Cyclopropylprotonen beträgt 50^{o}. Demnach läßt sich die destabilisierende Wirkung ekliptischer Konformationen vernachlässigen.

Eine Analyse der NMR-Spektrums von 14b und die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstante zwischen den tertiären α-ständigen Cyclopropylprotonen müßte den Energieunterschied, der sich zum größten Teil auf die elektronische Stabilisierung in 14b' zurückführen läßt, zwischen 14b' und 14b" deutlich machen. Damit ließen sich erste quantitative Ergebnisse über die Wechselwirkung von Dreiringen mit α-Dicarbonylen in cyclischen Systemen gewinnen.

Die oben diskutierten spektroskopischen Daten ermöglichten nur die elektronische Wechselwirkung in einzelnen Molekülen abzuschätzen. Die Abnahme der chinoiden Eigenschaften in der Reihe 12, 13, 14a bzw. 14b und 122 läßt sich aber auch durch einen Vergleich der CO-Valenzschwingungen und der kurzwelligen Absorptionsmaxima im UV-Spektrum grob erfassen (Tab. 5). Danach verschieben sich mit abnehmendem CC-Doppelbindungscharakter der α-Diketone die Carbonylfrequenzen im allgemeinen nach höheren Wellenzahlen. Einen ähnlichen Gang weisen die kurzwelligen Absorptionsmaxima in den UV-Spektren auf.

	IR in cm^{-1}						UV (in mμ)			
	Lösungsmittel	ν C=O		ν C=C	νCH=CH	νCH Dreiring	Lösungsmittel	in Klammern (ε)		
o-Benzochinon 12		1680	1669[a]				Äther	587 (22,5)[f]	368(1900)[f]	254(1000)[f]
							$CHCl_3$	590 (30)[f]	375(1700)[f]	260(1300)[f]
13	KBr	1710	1675	1605	3040	3010	EtOH	445 (35) 475 (28)	402(110)	263(4000) 230(6000)
	C_2Cl_4	1720	1685	1615			C_6H_{12}	461 (33) 452 (40)	373(130)	267(4000) 217 (4500)
14a	KBr	1695				3080 3050	EtOH	360 (90)	317(300)	214 (6000)
	C_2Cl_4	1715					C_6H_{12}	366 (60)		200(5500)
14b	KBr	1685					EtOH	373 (27)		214 (5000)
	C_2Cl_4	1715				3100 3080 3038 3018	C_6H_{12}	379 (11)		204(4500)
Tetramethyl-cyclohexandion-1,2 122		1709[b]					EtOH	380 (11)[b]		
Campherchinon 123	$CHCl_3$	1776	1760[c]				CH_3OH	456 (25)[g]	289(24)[g]	
							C_6H_{12}	478 (40)[g]	280(20)[g]	175[g]
p-Benzochinon 124		1667	1656[d]				C_6H_{12}	430(20)[h]		282(3500)[k] 243(21500)[h]
cis- -Bishomo-p-Benzochinon (92a)	$CHCl_3$	1701	1678[e]			2976[e]	EtOH	280(47)[e]		
tr.- -Bishomo-p-Benzochinon (92b)	$CHCl_3$	1712	1668[e]			2994[e]	EtOH	271(57)[e]		
Cyclohexandion1.4 126		1724[e]					EtOH	281 (29)[e]		

a) W. Otting und G. Staiger, Chem. Ber. 88, 828 (1955); b) loc. cit. (120); c) loc. cit. (121)
d) M. J. Josien u. B. Deschamps, J. chim. Phys. 52, 213 (1955); e) loc. cit. (101);
f) R. A. Morton, "Biochemistry of Quinones", Acad. Press, London (1965) g) loc. cit. (121)
h) W. Flaig, J.-Ch. Salfeld u. E. Baume, Liebigs Ann. Chem. 618, 117 (1958)

Gegenüber 14b sind die CO-Valenzschwingung und die Charge-Transfer-Bande von 14a nach kürzeren Wellenlängen verschoben, was daraus erklärt werden kann, daß nur in 14b' eine optimale Geometrie für die konjugative Wechselwirkung zwischen den Dreiringen und den beiden Carbonylgruppen erreicht wird.

Zum Vergleich sind in Tab. 5 noch die Daten der entsprechenden Reihe des p-Benzochinons (124 92a, 92b und 126) aufgeführt. Die p-Verbindungen zeigen einen ähnlichen Frequenzgang. Doch scheint in den von Dreiding [101] erstmals dargestellten Isomeren des Bishomo-p-benzochinons (92a bzw. 92b) die Wechselwirkung der Dreiringe mit den isoliert stehenden Carbonylgruppen weniger stark ausgeprägt zu sein als in 14a und 14b, da sie im UV-Spektrum nur Endabsorption zeigen.

Diese spektroskopischen Daten machen deutlich, daß in der Verbindungsreihe 12, 13, 14 und 122 mit abnehmendem Doppelbindungscharakter im Sechsring die chinoiden Eigenschaften schwächer werden bis sie bei 14 praktisch verschwinden. So zeigt 13 noch annähernd das UV-Spektrum des o-Benzochinons, während die kurzwellige Charge-Transfer-Bande von 14 schon in den üblichen Bereich von gesättigten α-Cyclopropyl-α'-Diketonen fällt.

Genauere Aussagen über die Abnahme der chinoiden Eigenschaften sollten die Reduktions-Oxidationpotentiale der Verbindungen 12, 13, 14a bzw. 14b und 122 ermöglichen, sie sollen zukünftig untersucht werden.

3.2 Konjugative Wechselwirkung in 18b

Von 18b liegen nur die UV-spektroskopischen Daten vor. Danach zeigt 18b Endabsorption mit einem Extinktionskoeffizienten von 120 bei 225 nm. Ein ähnliches UV-Spektrum kommt dem Diademan zu [40]. Die Schulter im UV-Spektrum von 18b geht wahrscheinlich auf das, bei der gaschromatographischen Trennung verwendete Säulenmaterial zurück, denn es erscheint wenig wahrscheinlich, daß 18b langwelliger absorbiert als Diademan, in dem die Bedingungen für eine konjugative Wechselwirkung wesentlich günstiger sind. Dagegen sollten photoelektronische Untersuchungen an 18b konjugative Wechselwirkungen in 18b aufzeigen können.

4. Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines

Die ^{1}H-NMR-Spektren wurden mit einem HA 100 Gerät der Firma Varian Associates gemessen. Alle Signale sind in δ-Einheiten angegeben (bezogen auf δ = 0 für Tetramethylsilan). Zur Charakterisierung der Signalaufspaltung wurden folgende Symbole verwendet :

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quadruplett, h = Heptett, o = Oktett und m = Multiplett.

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Gitter-Spektrometer – Modell 125 der Firma Bodenseewerk Perkin-Elmer + Co, Überlingen, aufgenommen.

Zur Aufnahme der UV-Spektren wurde das Gerät Cary 14 der Firma Varian Associates verwendet.

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit den Spektrometern CH-4, SM-1B (Hochauflösung) und CH-7 (für die GC Kombination) der Firma Varian-MAT, Bremen.

Die Schmelzpunktbestimmungen wurden mit einem Schmelzpunktmikroskop der Firma Reichert, Wien, Österreich, durchgeführt. Alle Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium des Organisch-Chemischen Institutes der Universität Göttingen ausgeführt.

Die analytischen gaschromatographischen Trennungen wurden mit einem Gaschromatographen Typ 1740, die präparative Aufarbeitung mit einem Gaschromatographen Typ 90 P der Firma Varian-Aerograph durchgeführt. Es wurden folgende Trennsäulen benutzt :

1) analytische 2 m SE 30 Metall Säule : Chromosorb P (80/100 mesh) mit 3% SE 30 ; Innendurchmesser 1/8 Zoll)

2) präparative 1 m SE 30 Metall Säule ; Chromosorb P (60/80 mesh) mit 15% SE 30 ; Innendurchmesser 3/8 Zoll

3) präparative 1 m Fraktonitril VI Metallsäule : Chromosorb P (60/80 mesh) mit 15% Fraktonitril VI ; Innendurchmesser 3/8 Zoll.

Zur Heizung des Quarz-Rohres in der Thermolyse-Strömungsapparatur wurde ein Mantelofen mit einer maximalen Leistung von 1100 Watt verwendet. Die Heizregelung erfolgte mit Hilfe eines Platin-Thermoelements und des elektronischen Steuergeräts Typ 22 der Firma Haake.

Bei der Elektrolyse waren die beiden Elektroden, zwei Platinbleche mit jeweils einer Oberfläche von 12 cm^2, in einem Abstand von 0,5 cm parallel angeordnet. Das Elektrolysegefäß bestand aus zwei unterschiedlich großen kommunizierenden Röhren, die im oberen Teil durch eine Brücke miteinander verbunden waren. In der zylindrischen Röhre mit dem größeren Innendurchmesser befanden sich die Elektroden, während in der kleineren ein KPG-Rührer für eine gute Durchmischung des Elektrolyten sorgte. Die Stromstärke mußte von Hand am Potentiometer nachgeregelt werden. Die Stromrichtung wurde mit einem zwischen Gleichrichter und Elektroden geschalteten Umpoler etwa alle zwei Minuten umgekehrt.

4.2 Beschreibung der Versuche

4.2.1 Versuche zur Darstellung von 42

1) Reduktion des Tetrahydrophthalsäureanhydrid (47) mit Lithium-Aluminium-Hydrid und Silylierung mit $(CH_3)SiCl$

Zu einer Suspension von 4,3 g gepulverten $LiAlH_4$ in 200 ml Tetrahydrofuran (THF) wurde eine Lösung von 15 g Tetrahydrophthalsäureanhydrid in50 ml THF so zugetropft, daß die Lösung nur mäßig siedete. Anschließend erhitzte man noch 5 Stdn. unter Rückfluß. Nach Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Mischung wurde vorsichtig mit 50 ml Wasser in 100 ml THF versetzt, kurze Zeit in der Kälte und dann 5 Min. unter Rückfluß gerührt. Die Hydroxyde wurden abgesaugt und 24 Stdn. mit der Mutterlauge extrahiert. Die Lösung wurde filtriert und das THF im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Der Rückstand destillierte im Ölpumpenvakuum bei 98°C über. Die Ausbeute betrug 20.4 g (72%).
Das Destillat wurde zu 300 ml Pyridin gegeben und auf 0°C abgekühlt. Bei der vorsichtigen Zugabe von 60 g Trimethylchlorsilan fiel Pyridinhydrochlorid aus. Es wurde vom Niederschlag abfiltriert und der Rückstand über eine Spaltrohrkolonnen fraktioniert.

$Kp_{0.1}$ = 70°C Ausbeute : 80 Prozent

NMR ($CDCl_3$) : δ = 3.56 (2 H/s), 3.5 (4 H/m),
2.0 (6 H/breites Singulett)
0.0 (18 H/s) ppm

2) Bromierung von Cyclohex-4-en-1,2-dihydroxymethyl-trimethylsilyäther (48)

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Innenthermometer ließ man 28.6 g (0.1 Mol) in 300 ml Tetrachlorkohlenstoff auf 0°C abkühlen. Eine Lösung von 16 g Brom in 50 ml CCl_4 wurden so hinzugegeben, daß die Temperatur nicht wesentlich stieg. Destillation des vom Lösungsmittel befreiten Reaktionsproduktes ergab eine ölige Flüssigkeit vom Siedepunkt 110°C (0.1 Torr). Das Produkt wurde sofort zur Eleminierung eingesetzt :

3) Eleminierung von Bromwasserstoff aus 51

1.45 g des Bromids 51 (0.005 Mol) wurden bei 0°C mit 1 g Dimethylamin gut vermischt, die Mischung auf -5°C abgekühlt und in einen 15 ml Autoklaven gegeben der 1 ml gefrorenes Benzol enthielt. Man erhitzte 6 Stdn. auf 100°C und filtrierte nach dem Erkalten vom unlöslichen Dimethylaminhydrobromid ab. Der Rückstand wurde zur Entfernung des überschüssigen Dimethylamins erwärmt und anschließend mit verdünnter Salzsäure extrahiert. Nach dem Trocknen der Lösung über Natriumsulfat konnte das Produkt gaschromatographisch über die präparative 1 m SE-30 Metall Säule rein erhalten werden.

Ausbeute : 81 Prozent

$C_{11}H_{19}O_2Si$ (211.36) Ber. C 62.51 H 9.06
Gef. C 62.13 H 9.38

NMR ($CDCl_3$) : δ = 5.86 (1 H/m), 5.46 (1 H/breites asymmetrisches Dublett), 4.23 (1 H/t), 3.80 (2 H/m), 3.52 (2 H/q), 2.58 (2 H/unaufgelöstes Multiplett), 1.85 (2 H/ Singulett mit Feinaufspaltung), 0.1 (9 H/s) ppm

4) Darstellung von Cyclohexa-3, 5-dien-1, 2-dihydroxymethyl-trimethylsilyläther (42)

0.05 Mol fein gepulvertes und im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknetes N-Bromsuccinimid wurde in 100 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff mit 0.2 g Azo-bis-isobutyronitril in einem 250 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Die siedene Mischung wurde mit 0.02 Mol 48 versetzt. Nach etwa 8 Min. sprang die Reaktion an, was sich an einem heftigen Rückfluß erkennen ließ. Das Ende der Umsetzung war nach etwa einer Minute erreicht, die Reaktionsmischung wurde sofort auf 0°C abgekühlt und vom Succinimid abfiltriert. Nach dem Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs im Vakuum konnte der Rückstand sofort weiter verarbeitet werden.

Entsprechend der Vorschrift von Gaoni [61] wurde Dibromid in 20 ml Äther und 5 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid gelöst und langsam zu einer Suspension von 25 ml Äther, 2 ml HMPTA und 20 g, nach der Methode von LeGoff [126] dargestelltem Zink-Kupfer Katalysator gegeben, so daß der Äther leicht siedete. Nach dem Zutropfen rührte man noch eine Stde. bei 30°C. Es bildeten sich zwei Phasen, wobei die obere ätherische Schicht das Olefin (42) enthielt. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde die Lösung destilliert und vom Rohprodukt ein NMR-Spektrum zur Charakterisierung aufgenommen.

NMR (CCl_4): δ = 5.5 (4 H/s), 3.4 (4 H/m), 2.4 (2 H/m)
0.0 (18 H/s) ppm

4.2.2 Versuche zur Darstellung von cis-Tricyclo[4.1.0.$0^{3,5}$]heptanon (56a)

1) Darstellung von 4-Bromcyclopent-2-enon (59) [127]

Nach Alder und Flock [73] wurde in einem Meßzylinder als Reaktionsgefäß 80 ccm frisch destilliertes Cyclopentadien unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung bis zu einer Volumenzunahme von 12 bis 15 cm^3 mit trockenem Chlorwasserstoff umgesetzt. Das so dargestellte rohe Cyclopentenylchlorid enthielt noch freie Salzsäure, die sich durch Vakuum-Destillation entfernen ließ. Bei einem Druck von 20 Torr destillierte das Chlorid bei 30°C (Eis-Kochsalz-Kühlung der Vorlage) über.

Ausbeute: 80 Prozent d. Th.

Cyclopenten-1-on: In einem 1 Liter Zweihalskolben mit KPG-Rührer ließ man 51 g (0.5 Mol) des destillierten Chlorids langsam an einem Glasstab entlang in eine Lösung von 60 g $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2 H_2O$ in 200 ml Wasser einlaufen, wobei man die Innentemperatur durch Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung unter 0°C hielt und die Mischung heftig durchrühren ließ. Nach Zugabe des Chlorids zersetzte man unter Eiskühlung den kristallin abgeschiedenen Chrom-Komplex des Ketons mit 100 ml 50 proz. Schwefelsäure. Die Reaktionslösung wurde anschließend mit Kochsalz gesättigt und 12 Stdn. erschöpfend extrahiert, wobei im Destillationskolben zur Entsäuerung etwas Natriumhydrogencarbonat-Lösung vorgelegt wurde. Die entsäuerten und mit Calciumchlorid getrockneten Ätherauszüge ergaben nach fraktionierter Destillation über eine Füllkörperkolonne 39 g Cyclopenten-1-on-3.

Ausbeute: 48%.

4-Bromcyclopenten-2-on-1 (59) [127]: Eine Mischung von 10.1 g (0.123 Mol) 59, 22 g (0.124 Mol) N-Bromsuccinimid und 0.5 g Azo-bis-isobutyronitril in 150 ml Tetrachlorkohlenstoff wurde in einem 250 ml Rundkolben eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Man kühlte die Lösung ab und filtrierte vom unlöslichen Succinimid, das mit kaltem Tetrachlorkohlenstoff gewaschen wurde. Das Filtrat wurde mit zwei 100 ml Eiswasserportionen und einer 100 ml Natrium-Thiosulfatlösung extrahiert. Anschließend wurde die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Man destillierte den Tetrachlorkohlenstoff im Vakuum ab und fraktionierte den Rückstand über eine kurze Vigreux-Kolonne.
Ausbeute: 13 g (70%), $K_{p\ 0.1}$ = 36-37°C.

59 zersetzt sich bei Zimmertemperatur sehr schnell, bei -20°C ist es jedoch mehrere Wochen stabil.

2) Dimerisierung von Cyclopentadienon (40)

Nach der Methode von Hafner und Goliasch [68] ließ man eine Lösung von 16.1 g (0.1 Mol) 4-Bromcyclopenten-2-on-1 (59) in 100 cm^3 Äther unter heftigem Rühren einer Lösung von 7.5 g Diäthylamin in 100 cm^3 Äther derart zutropfen, daß 5°C nicht überschritten wurde, und rührte noch 30 Min. nach. Das ausgefallene Diäthylammoniumbromid wurde abgesaugt und das Filtrat im Vak. eingeengt. Umkristallisation aus Äthanol ergab 4.8 g (Schmp. 103-104°C) dimeres Cyclopentadienon 60.

3) Umsetzung von 4-Brom-cyclopenten-2-on-1 (59) mit Dimethylsulfoxonium-methylid (53) in Tetrahydrofuran

3.35 g mit Petroläther gewaschenes und i. Vak. getrocknetes Natriumhydrid wurde mit 14.2 g Trimethyl-sulfoxoniumchlorid [62]

in einem 500 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Magnetrührer vorgelegt. Man ließ über Lithium-Aluminium-hydrid getrocknetes Tetrahydrofuran hinzutropfen und setzte die Apparatur unter Stickstoff. Nach 5 Stdn. Erhitzen der Reaktionsmischung war die Wasserstoffentwicklung beendet und es konnte unter Feuchtigkeitsausschluß und unter Stickstoff vom Niederschlag abfiltriert werden. Zu der so entstandenen Reaktionslösung wurde bei -20°C 2.5 g (0.015 Mol) 59 in 50 ml THF hinzugetropft und eine halbe Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Lösung dann 2 Stdn. bei Zimmertemperatur weitergerührt. Anschließend goß man das Reaktionsgemisch in 500 ml Eiswasser. Man extrahierte danach zehnmal mit jeweils 50 ml Äther. Die vereinigten ätherischen Extrakte wurden dann über Natriumsulfat getrocknet. Nach Einengen des Äthers und Aufnahme des Kristallbreis in heißem Ligroin kristallisierte nach dem Erkalten der viergliedrige Äther 61 aus. Es handelte sich um eine sublimierbare Substanz mit einem Schmelzpunkt von 70°C.

$C_{13}H_{14}O_2$	Ber.	C 77.20	H 6.97
	Gef.	C 76.88	H 6.86

NMR ($CDCl_3$) δ = 5.88 (2 H/s), 4.16 (2 H/t), 3.94 (4 H/m), 2.36 (2 H/t), 1.57 (2 H/q), 1.0 (2 H/m), 0.68 (2 H/q)

4) Umsetzung des dimeren Cyclopentadienon (60) mit Dimethylsulfoxonium-methylid (53) in Tetrahydrofuran

1 g 60 wurde, wie bei der Umsetzung von 59 mit 53 beschrieben, mit Dimethylsulfoxonium-methylid umgesetzt. Die Aufarbeitung unter den gleichen Bedingungen wie oben lieferte eine einheitliche

Verbindung, die sich aufgrund ihres NMR-Spektrums sowie ihrer physikalischen Daten als identisch mit dem Äther 61 erwies.

5) Darstellung von Tricyclo[4.1.0.$0^{3,5}$]heptan-2-on (56)

Bicyclo-[3.1.0]hexan-1-on (73): Zu einer Lösung von Sulfoxoniummethylid in Dimethylsulfoxid – aus 7.05 g Dimethylsulfoxoniumjodid und 0.84 g Natriumhydrid — die nach der Methode von Corey und Chaykovsky [62] dargestellt worden war, wurde 2,4 g Cyclopentanon in 15 ml Dimethylsulfoxid unter Rühren zugetropft. Anschließend wurde noch 2 Stdn. bei Raumtemp. und 1 Stde. bei 50°C gerührt und danach das Reaktionsprodukt in 100 ml Eiswasser gegossen. Man extrahierte fünfmal mit jeweils 50 ml Äther und trocknete die vereinigten ätherischen Extrakte über Natriumsulfat. Nach dem Abziehen des Äthers erhielt man eine gelbliche Flüssigkeit. Die Destillation ergab 2 g (70%) reines Bicyclo[3.1.0.]hexan-1-on, das sofort in die nächste Stufe eingesetzt wurde.

Bicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-on (76) [74]: Analog zu der Vorschrift von Russell und Stevenson [74] wurde 2 g 73 in 25 ml Äthylenglykol mit 3.4 g Brom bei 0°C umgesetzt. Nach 5 Min. goß man die farblose Lösung in eine Mischung von 7 g Natriumcarbonat in 50 ml Pentan. Die Pentanphase wurde über Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Pentan abgezogen. Das zurückbleibende Öl fügte man bei 30°C zu einer Lösung von 3.5 g Natriummethanolat in 45 ml DMSO und rührte 20 Stdn.. Die Lösung wurde mit 200 ml Wasser verdünnt und fünfmal mit jeweils 50 ml Pentan extrahiert. Die Destillation der eingeengten Pentanlösung ergab 2 ml Äthylenketal 75 (Kp = 89-95°C), das in 50 ml Aceton gelöst wurde. Zu dieser Lösung gab man 0.1 g eines sauren Katalysators (Amberlite, Amberlist 15) und rührte eine halbe Stunde bei Zimmertemp. Der Überstand wurde vom Katalysator abdekantiert, das Aceton im

Vakuum abgezogen und das Produkt über die präparative 1 m SE 30-Säule bei 80°C gaschromatographisch gereinigt.

Ausbeute : 150 mg

NMR (CCl_4) δ = 1.2 (1 H/m), 1.5 (1 H/m), 2.1 (1 H/m)
2.5 (1 H/h), 5.5 (1 H/d), 7.6 (1 H/q)

trans-Tricyclo[4.1.0.$0^{3,5}$]heptan-2-on (56b) : Zu einer Lösung von Sulfoxonium-methylid in Dimethylsulfoxid — aus 3.5 g Trimethylsulfoxoniumjodid, 0.4 g Natriumhydrid und 20 ml Dimethylsulfoxid — die nach der Methode von Corey und Chaykovsky [62] dargestellt worden war, wurden 150 mg 76 in 10 ml DMSO unter Kühlung zugetropft. Es wurde noch 2 Stdn. bei Raumtemp. und 1 Stde. bei 50°C gerührt und die Reaktionsmischung anschließend in Eiswasser gegossen. Man extrahierte fünfmal mit jeweils 50 ml Äther und trocknete die vereinigten ätherischen Extrakte über Natriumsulfat. Nach dem Abziehen des Äthers erhielt man ein Öl, das im Vakuum umkondensiert wurde. Die Substanz erwies sich nach dem NMR-Spektrum und IR-Spektrum als identisch mit dem von Gajewski und Chung Nan Shih [66] beschriebenen trans-Tricyclo[4.1.0.$0^{3,5}$]-heptan-2-on (56b).

NMR (CCl_4) δ = 0.75 (2 H/q), 1.15 (2 H/m),
1.43 (2 H/m), 1.95 (2 H/m) ppm

IR (CCl_4) : 3090, 3050, 3010, 1795, 1720, 1450 cm^{-1}

4.2.3 Darstellung von trans-δ^{9}-Trishomobenzol aus Dihydrophthalsäure (41)

1) Darstellung von Dihydrophthalsäuredimethylester (41)

Dihydrophthalsäure wurde in Anlehnung an die Vorschrift von Baeyer [76] dargestellt. In einem 1000 ml Rundkolben wurde 168 g (1 Mol) Dihydrophthalsäure mit 200 ml Methanol, 300 ml Tetrachlorkohlenstoff und 5 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt und 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Es bildeten sich zwei Schichten, von denen die obere das Reaktionswasser enthielt. Man wusch die organische Schicht mit Wasser, wäßr. Bicarbonatlösung und wieder mit Wasser. Der Tetrachlorkohlenstoff wurde abdestilliert und der Ester über eine Spaltrohrkolonne fraktioniert.

$Kp_{0.05}$ = 67-75°C

Ausbeute : 65 %

NMR ($CDCl_3$) δ = 5.9 (4 H/m), 3.78 (2 H/s)
3.70 (6 H/s) ppm

2) Cyclopropanierung von Dihydrophthalsäuredimethylester (41) und Hydrolyse des Estergemisches

In einem Cyclopropanierungsgefäß nach Doering und Roth [77] wurden 20 g Dihydrophthalsäuredimethylester (41) und 200 mg CaCl-Katalysator vorgelegt. Innerhalb von 2 Stdn. wurde gasförmiges Diazomethan (erzeugt aus 50 g N-Methyl-N-Nitroso-p-Toluolsulfonamid) mit einem Stickstoffstrom in das Reaktionsgefäß getrieben. Man verdünnte das Gemisch mit Äther und filtrierte vom Katalysator ab. Der Äther wurde verdampft und der Rückstand über eine Mikrodestille grob destilliert. Die schwerer flüchtigen

Anteile der Lösung bestanden nach dem Gaschromatogramm aus den Estern der Säuren 79 (30%), 80b (65%) und 80a (5%). Auf eine weitere Reinigung mußte verzichtet werden, da sich während einer fraktionierten Destillation zeigte, daß sich die Substanzen teilweise zersetzten.

Man hydrolysierte deshalb die Ester ohne weitere Trennung in einer Lösung von 35 g Natriumhydroxid, 50 ml Wasser und 100 ml Äthanol 5 Stdn. unter Rückfluß zu den entsprechenden Carbonsäuren. Die Mischung wurde anschließend zur Trockene eingeengt und der Kristallbrei aus Ligroin umkristallisiert.

3) Elektrolyse der Dicarbonsäuren 79, 80b und 80a

Eine Lösung von 2,5 g des Säuregemisches, 300 ml 10 proz. wäßr. Pyridinlösung und 2 g Triäthylamin wurden bei -10°C und 0.6 Ampere (70 Volt) elektrolysiert. Nach 7 Stdn. fiel die Stromstärke auf 0.3 Ampere bei einer Spannung von 110 Volt herab. Die Reaktionslösung wurde in Eiswasser gegossen und fünfmal mit je 50 ml Pentan extrahiert. Das Pentan wurde vorsichtig abdestilliert. 36b ließ sich gaschromatographisch von 30 über die präparative Fraktonitril-Säule abtrennen.

Ausbeute an Kohlenwasserstoffen : 2 %

NMR (CCl_4) : δ = 5.47 (2 H/s), 1.35 (2 H/q)
0.80 (4 H/d), 0.46 (2 H/d) ppm

Massenspektrum : Molekülionen bei m/e = 106
(siehe Spektrenanhang)

4) Darstellung von trans-6-Trishomobenzol (18b)

Zu einer Supension von 0.65 g nach der Methode von Conia[85] dargestellten Zink-Silber-Katalysator und 5 ml Äther wurde unter Stickstoff 1.4 g Dijodmethan so hinzugetropft, daß der Äther nur mäßig siedete. Man rührte nach der Zugabe noch 1 Stde. und ließ dann 20 mg Tricycloocten (36b) in 1 ml Äther langsam hineintropfen. Es wurde noch 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach der Hydrolyse mit gesättigter, wäßriger Ammoniumchloridlösung filtrierte man vom Katalysator ab und extrahierte den wäßrigen Auszug mit Äther. Die vereinigten Ätherextrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet und der Äther anschließend über eine kurze Vigreux-Kolonne abdestilliert. Etwa 10 mg 18b konnte durch gaschromatographische Trennung von 36b (1 m Fraktonitril VI Metallsäule) rein erhalten werden.

NMR (CCl_4) : δ = 0.1 (2 H/q), 0.1 (1 H/q)
0.50 und 0.42 (3 H/m)
0.6 bis 1.1 (6 H/m) ppm

IR (C_2Cl_4) : 3030, 2998 cm^{-1}

Hochauflösungsspektrum: Ber. 120.093896
Gef. 120.093772

5) Thermolytisches Verhalten von 18b

1 µl 18b wurde in den auf 250°C geheizten Injektorblock des Gaschromatographen (GC — 90 P ; präparative Fraktonitril-VI Säule, Säulentemperatur 80°C) eingespritzt. Nach 3 min. Unterbrechung wurde der H_2-Gasstrom wieder angestellt und der eluierte Kohlenwasserstoff mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor registriert. Das Gaschromatogramm zeigte ausschließlich den Peak des Ausgangsmaterials 18b an.

4.2.4 Darstellung von cis- und trans- δ -Bishomo-o-benzochinon (14a und 14b)

1) Elektrolyse von Veratrol (91) [93]

Eine Lösung von 38 g (0.275 Mol), 180 g Methanol und 1.8 g Kaliumhydroxid wurden bei -30°C und 0.6 A 45 Stdn. lang elektrolysiert. Das Methanol wurde anschließend am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand im Ölpumpenvakuum fraktioniert. Man erhielt 27 g 43 (54%).

$Kp_{0,1}$ = 41°C

2) Cyclopropanierung von 43

a) Nach der modifizierten Methode von Simmons-Smith [57]:

Zu einer Suspension von 6.5 g (0.1 Mol) ZnAg-Katalysator in 30 ml Äther wurde unter Stickstoff 13,4 g (0.05 Mol) Dijodmethan so hinzugetropft, daß der Äther nur mäßig siedete. Nach beendeter Zugabe wurde noch 1 Stde. gerührt und anschließend 1 g 43 (0.005 Mol) in 10 ml Äther langsam eingetropft. Es wurde noch 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte nach der Vorschrift von Conia [85], wobei jeweils drei Ansätze zusammengefaßt wurden. Der ölige Rückstand wurde grob im Ölpumpenvakuum destilliert. Die gaschromatographische Trennung lieferte (Säulentemperatur 140°C) 95 mit der relativen Retentionszeit 1 und einer Ausbeute von 20 %,

$C_{11}H_{18}O_4$ (214,26) Ber. C 61.66 H 8.46
Gef. 61.86 H 8.43 ,

105 a mit der relativen Retentionszeit 1.28 und einer Ausbeute von 2 %,

105b mit der relativen Retentionszeit 1,6 und einer Ausbeute von 70%,

$C_{12}H_{20}O_4$ (228.29 Ber. C 63.13 H 8.83
Gef. C 63.20 H 8.88 .

Die Ausbeuten wurden an Hand des analytischen Gaschromatogramms bestimmt. Die NMR-Daten sind der Tabelle 3 zu entnehmen.

b) Cyclopropanierung von 43 mit Diazomethan in Gegenwart von Kupfer(I)chlorid

Nach dem Verfahren von Doering und Roth [77] wurden 8 g 43 (0.04 Mol) und 100 mg CuCl in einem Cyclopropanierungsgefäß vorgelegt und mit gasförmigem Diazomethan aus 107 g N-Nitroso-N-Methyl-p-Toluolsulfonamid (Diazald) umgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde nach beendeter Reaktion mit Äther verdünnt und vom Katalysator abfiltriert. Nachdem der Äther abgezogen war, ergab die Vakuum-Destillation 25% Ausgangsprodukt 43 30% 95 und 30% 96

NMR (CCl_4) δ = 3.22, 3.75 und 3.77 (s/OCH_3) 4.24 (s/CH_2O), 6.66-6,70 (d /arom. Prot.) ppm

IR (Film) 3060, 2930, 2840, 1608, 1592, 1028 cm^{-1}

$C_{10}H_{14}O_3$ (182,13) Ber. C 65.91 H 7.74
Gef. C 65.76 H 7.64

3) Umsetzung von 43 mit CuCl : 1 g 43 wurden mit 300 mg CuCl in einem geschlossenem Kolben 24 Stdn. stehen gelassen. Nach anfänglich starker Erwärmung kühlte sich das Gemisch wieder auf Zimmertemperatur ab, wobei sich langsam ein Festkörper abschied. Die Flüssigkeit wurde vom Festkörper abgetrennt und destilliert.

Kp = 245°C, Ausbeute 70%

Spektroskopische und physikalische Daten sind identisch mit 1,2,4-Trimethoxybenzol.

Der Feststoff (102) wurde mit Äther gewaschen und aus Ligroin umkristallisiert. Fp = 105°C (Ausbeute 20%)

NMR ($CDCl_3$): δ = 3.75 (3 H), 3.86 (3 H), 3.91 (6 H), 3.92 (3 H) (OCH_3) 6.60-7.26 (5 H) (arom. Protonen) ppm

IR (KBr): 3055, 2995, 2950, 2938, 2840, 1605, 1582, 1060, 1045, 1027 cm^{-1}

$C_{17}H_{20}O_5$ (304,35) Ber. C 67.09 H 6.62
Gef. 67.24 H 6.53

4 Entketalisierung von 95 105a und 105b : Zu einer 1 proz. Lösung von 95 , 105a oder 105b in Aceton wurden 0,3 g mit Aceton gewaschenen Katalysator (Amberlite, Amberlist 15 der Firma Serva, Heidelberg) gegeben und eine halbe Stunde bei Zimmertenperatur gerührt. Es wurde vom Katalysator abdekantiert, das Aceton im Vakuum abgezogen und aus CCl_4 oder C_6H_{12} umkristallisiert. (Ausbeute 90-100%)

13 : Fp = 58°C $C_7H_6O_2$ (122,1) Ber. C 68.8 H 4.9
Gef. C 68.37 H 5.07

14a: Fp = 89°C $C_8H_8O_2$ (136.15) Massenspektrum s. Abb. 8

Hochauflösungsmassenspektrum Ber. 136.15176
Gef. 136.15166

14b: Fp = 91°C $C_8H_8O_2$ (136.15) Ber. C 70.50 H 5.89
Gef. C 69.04 H 6.04

Hochauflösungsmassenspektrum Ber. 136.15176
Gef. 136.15169

NMR- IR- und UV-Daten sind der Tabelle 3 zu entnehmen.

5) Thermolyse von 105b : Es wurde ein Vakuum-Strömungssystem x) aus Quarzglas verwendet. Die Glasteile — 50 ml Vorratskolben, 40 cm Quarzrohr mit Wendeln, Schutzmantel für Thermoelement und Verbindungsstück zwischen Quarzrohr und Falle — wurden sorgfältig gereinigt und bei 200°C getrocknet. Hielt man den Vorratskolben auf Zimmertemperatur, so war die Verdampfungsgeschwindigkeit von 105b so klein, daß intermolekulare Reaktionen ausgeschlossen werden konnten.

In der oben beschriebenen Strömungsapparatur wurden bei 0,05 Torr und 200°C 100 mg 105 thermolysiert. Das kondensierte Produktgemisch bestand aus 80% unumgesetzten 105b und 15% Benzol. Der Nachweis des Benzols wurde Massen- bzw. NMR-spektroskopisch sowie über einen Vergleich der Retentionszeiten im Gaschromatographen von authentischem Benzol mit der des Produktes geführt.

x) Die Druckangaben beziehen sich auf den Manometerstand an der Ölpumpe.

SPEKTRENANHANG

NMR-Spektren

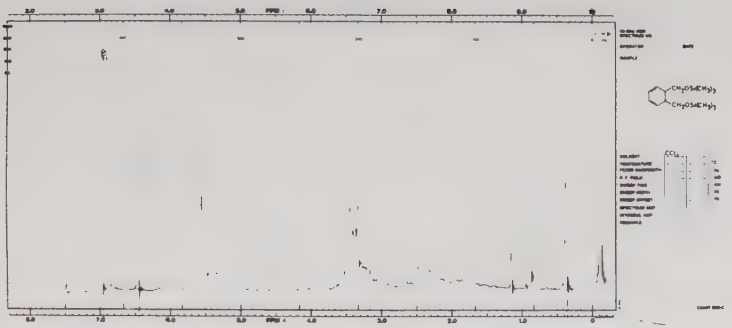


Abb. 9 : Cyclohexa-3,5-dien-1,2-dihydroxymethanol-trimethylsilyläther (42)

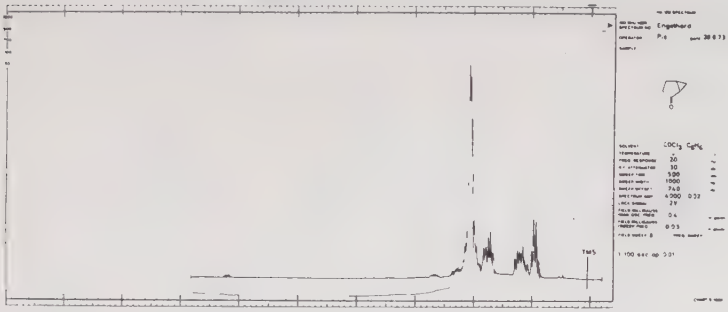


Abb. 10 : Bicyclo[3.1.0]hexanon (73)

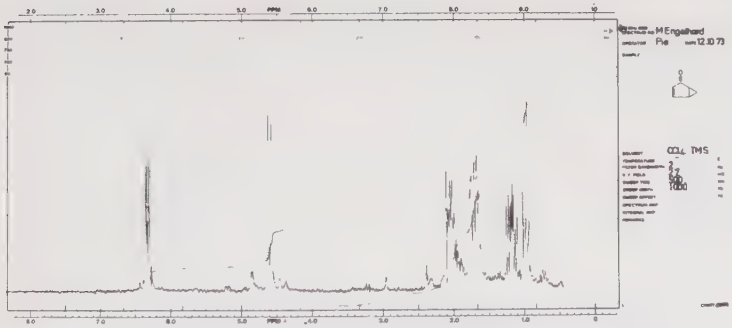


Abb. 11 : Bicyclo[3.1.0]hex-3en-2on (76)

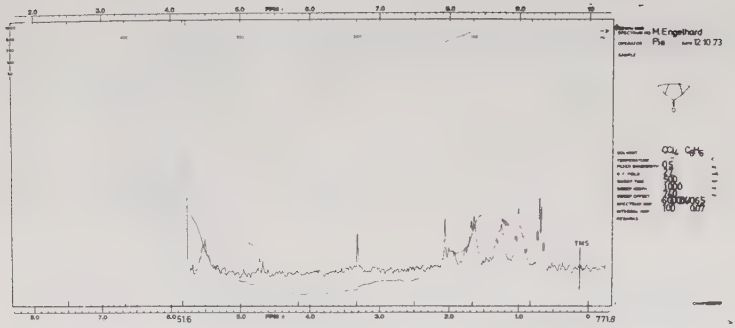


Abb. 12 : trans- Tricyclo[4.1.0.0^{2,4}]heptan-5-on (56b)

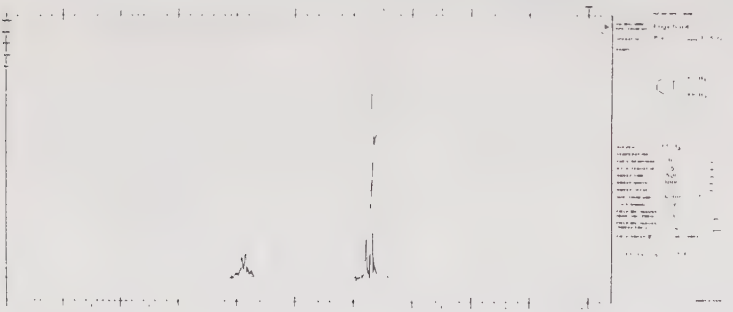


Abb. 13 : Dihydrophthalsäuredimethylester (41)

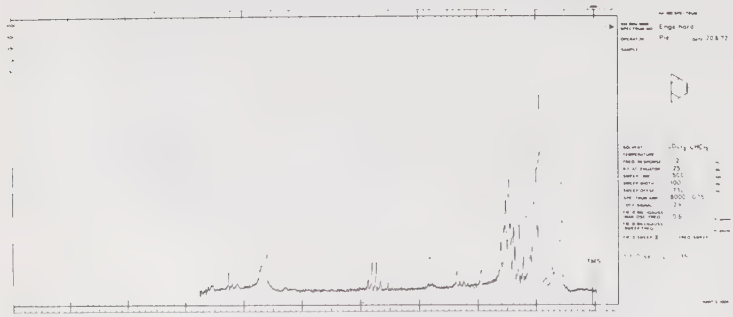


Abb. 14 : trans-Tricyclo[5.1.0.0^{4,6}]octen-2 (36b)

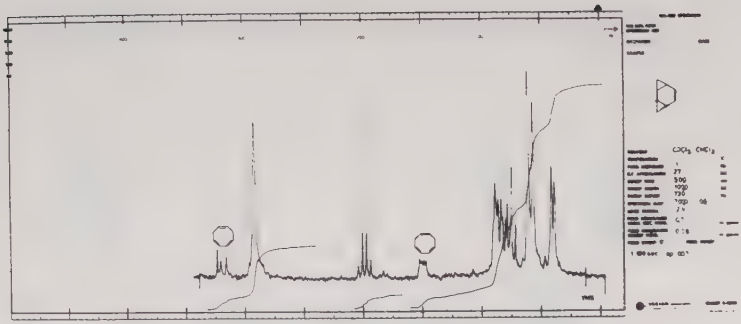


Abb. 15 : trans-Tricyclo[5.1.0.$0^{4,6}$]octen-2 (36b) mit Cyclooctatrien-1,3,6 (37)

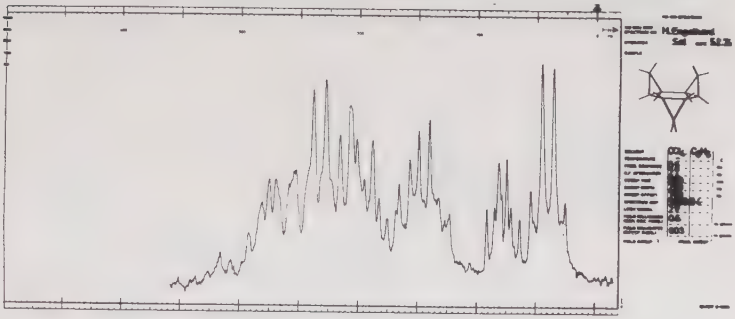


Abb. 16 : trans-σ-Trishomobenzol (18b)

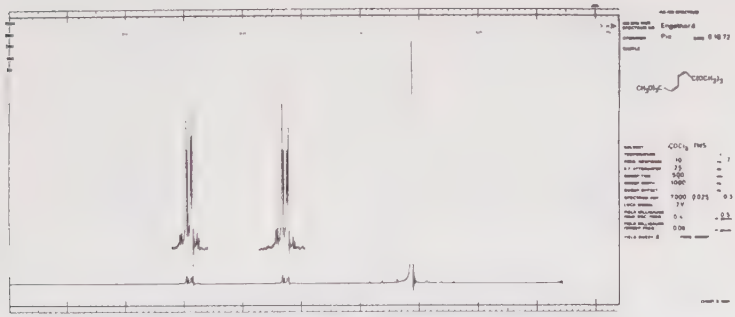


Abb. 17 : ortho-Muconsäuretrimethylester (94)

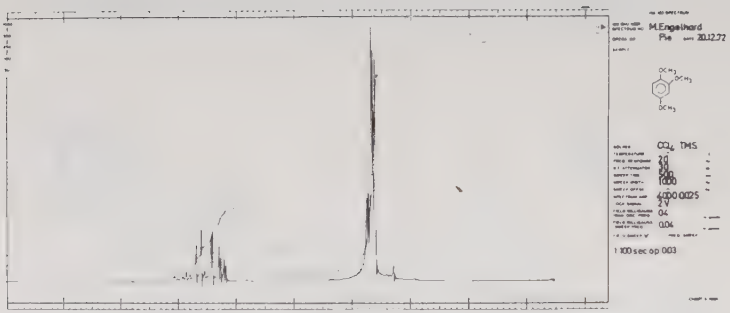


Abb. 18 : 1, 2, 4-Trimethoxybenzol (93)

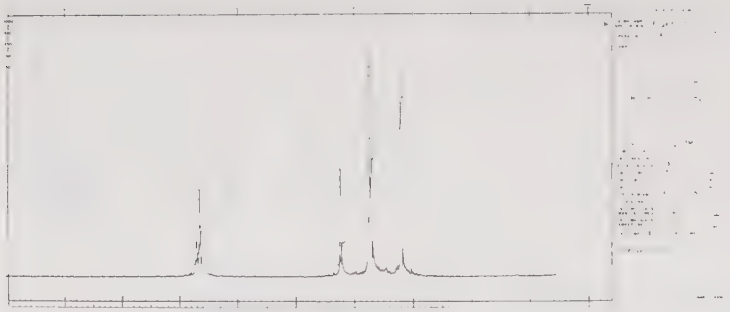


Abb. 19 : 3, 4-Dimethoxybenzylmethyläther (96)

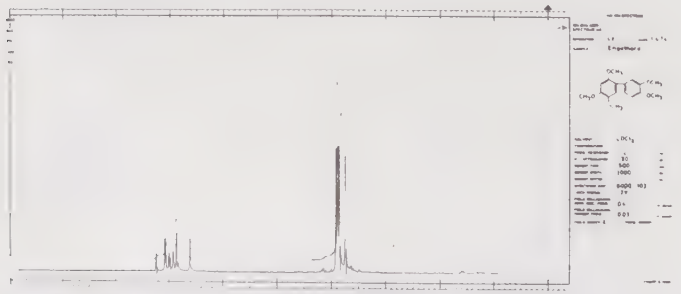


Abb. 20 : 1, 3, 4, 3', 4' -Pentamethoxydiphenyl (102)

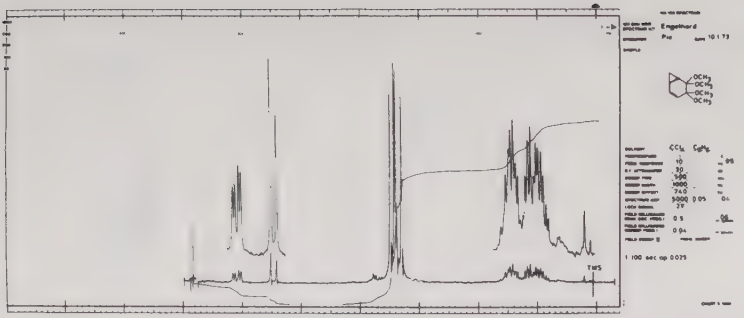


Abb. 21 : 2,2',3,3'-Tetrametoxybicyclo[4.1.0^{6,1}]hepten-4 (95)

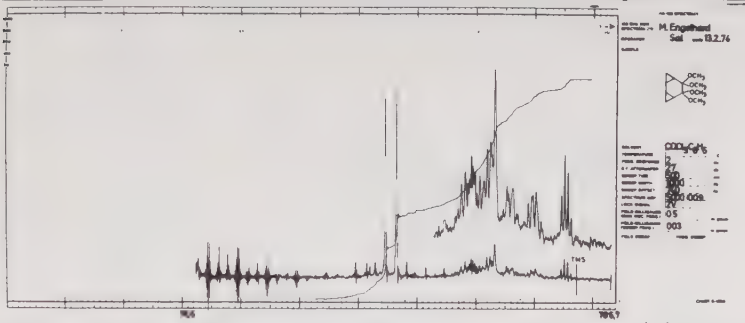


Abb. 22 : cis-2,2',3,3'-Tetramethoxytricyclo[5.1.0.0^{4,6}]octan (105a)

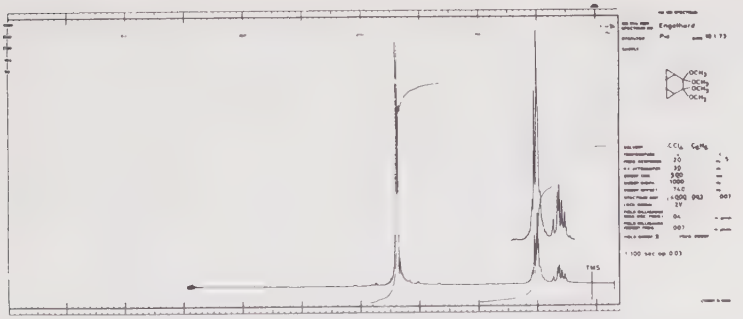


Abb. 23 : trans-2,2',3,3'-Tetramethoxytricyclo[5.1.0.0^{4,6}]octan (105b)

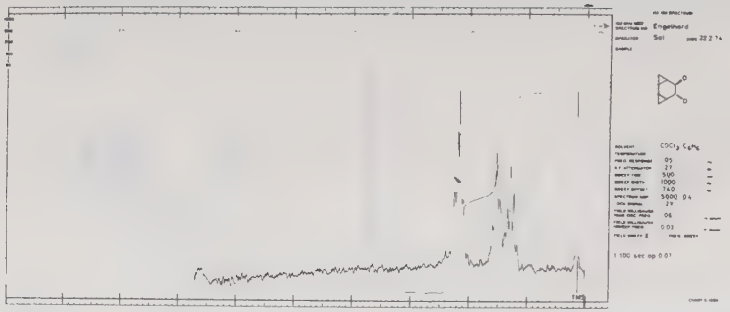


Abb. 24 : cis-σ-Bishomo-o-Benzochinon (14a)

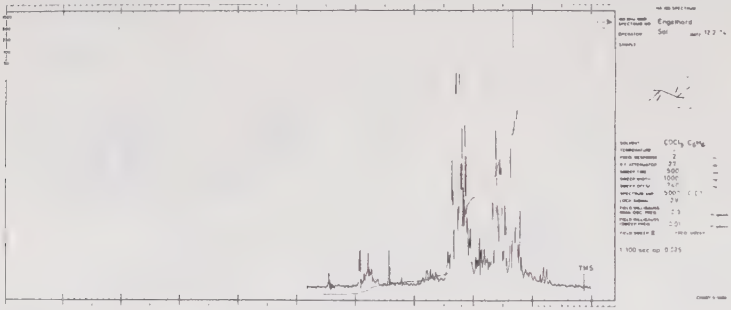


Abb. 25 : trans- σ -Bishomo-o-Benzochinon (14b)

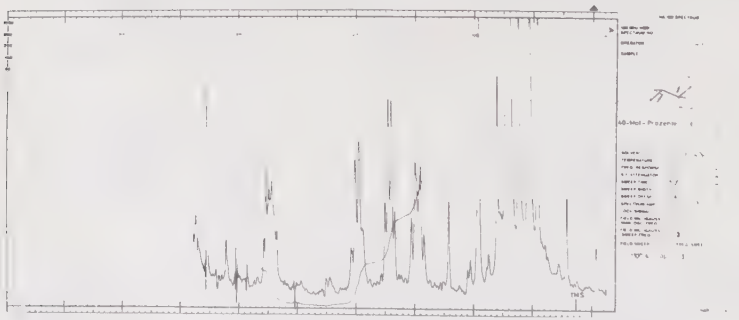


Abb. 26 : trans- σ -Bishomo-o-Benzochinon (14b) mit NMR-Verschiebungsreagenz

IR-Spektren

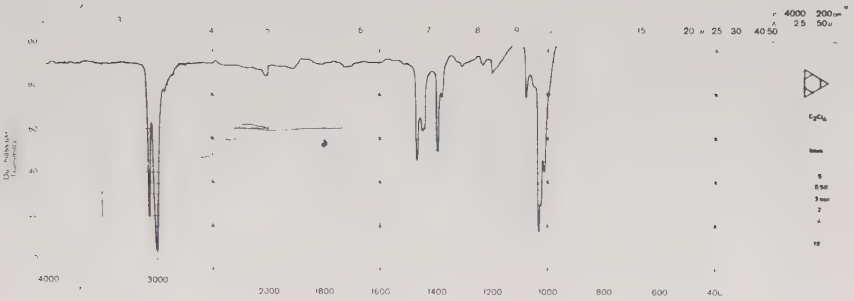


Abb. 27 : trans-δ-Trishomobenzol (18b)

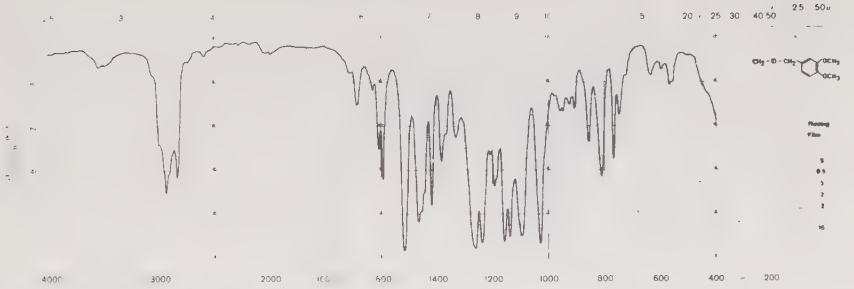


Abb. 28 : 3,4-Dimethoxybenzylmethyläther (96)

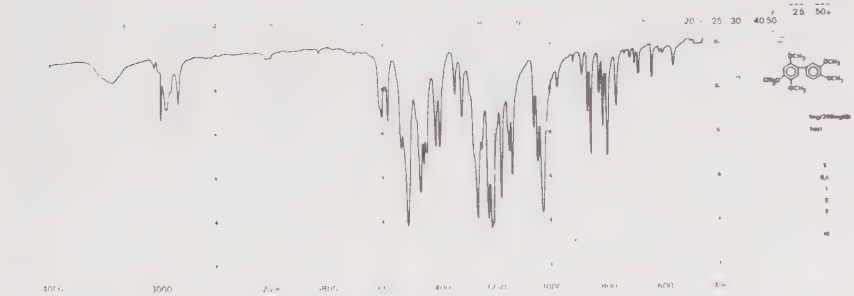


Abb. 29 : 1,3,4,3',4'-Pentamethoxydiphenyl (102)

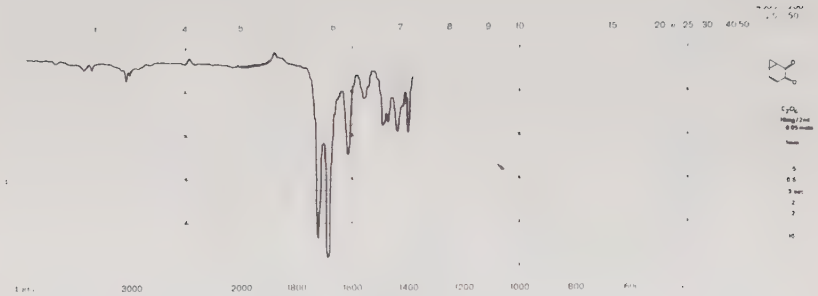


Abb. 30 : Bicyclo[4.1.$0^{6,1}$]hepten-4-dion-2,3 (13)

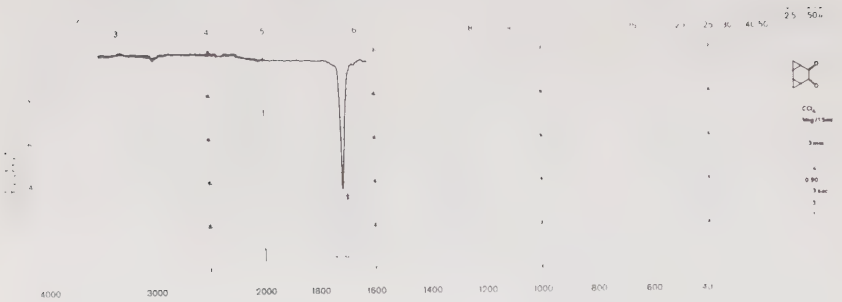


Abb. 31 : cis- σ -Bishomo-o-Benzochinon (14a) (Carbonylbande - im Lösungsmittelspektrum)

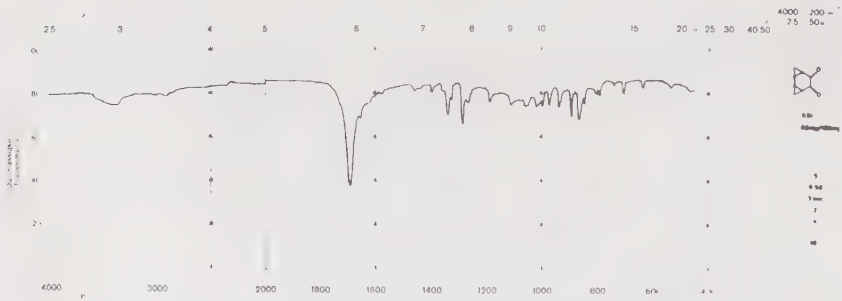


Abb. 32 : cis- σ -Bishomo-o-Benzochinon (14a)

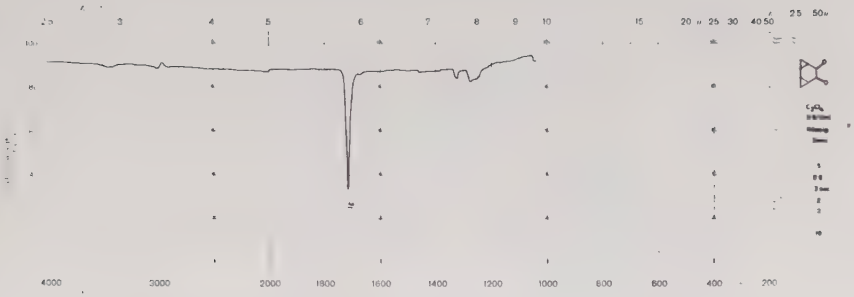


Abb. 33 : trans- σ - Bishomo-o-Benzochinon (14b) (Carbonyl-bande im Lösungsmittel)

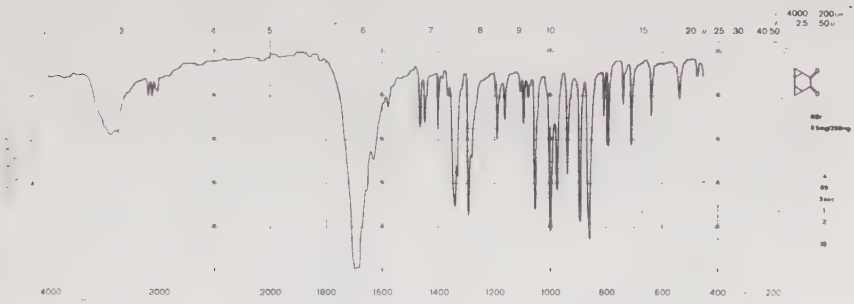


Abb. 34 : trans- σ -Bishomo-o-Benzochinon (14b)

UV-Spektren

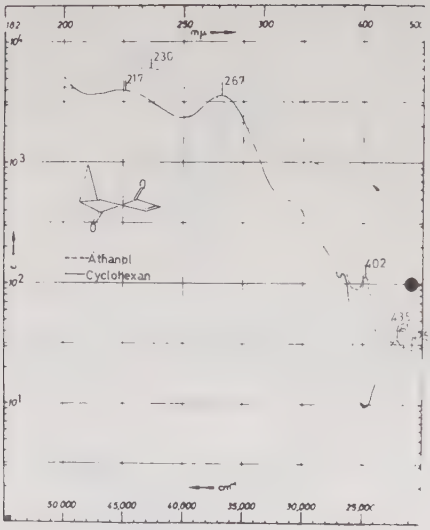


Abb. 35 : Bicyclo[4.1.$0^{6,1}$]hepten-4-dion-2,3 (13)

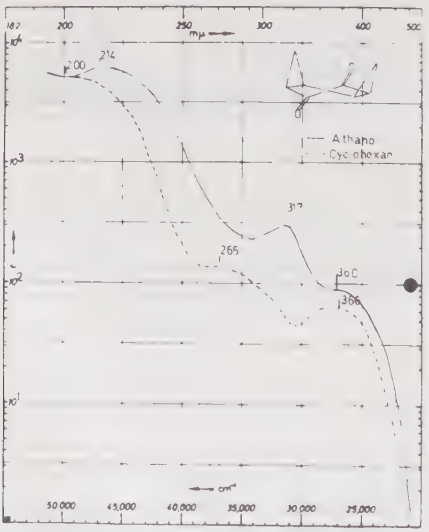


Abb. 36 : cis - α -Bishomo-o-Benzochinon (14a)

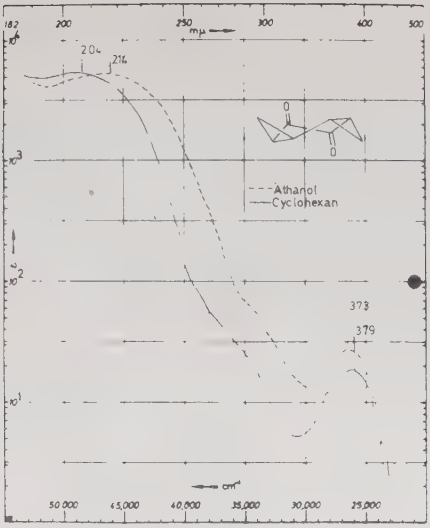


Abb. 37 : trans- σ -Bishomo-o-Benzochinon (14b)

Massenspektrum

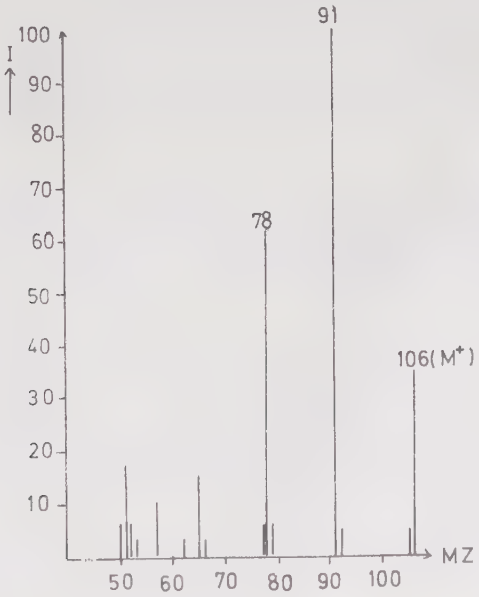


Abb. 38 : trans-Tricyclo[5. 1. 0. 0. ^{4,6}]octen-2 (36b)

Zusammenfassung

In dieser Arbeit sollte an Hand von geeigneten Modellverbindungen näherer Aufschluß über "quasi-konjugative" Wechselwirkungen zwischen Dreiringen und von Dreiringen mit α-Dicarbonylsystemen gewonnen werden. Dazu wurden die cyclischen Diketone 13, 14a und 14b sowie das trans-σ-Trishomobenzol (18) dargestellt und charakterisiert.

Es wurden verschiedene Wege zur Synthese der beiden Isomeren des σ-Trishomobenzols (18a und 18b) eingeschlagen, wobei die ersten beiden Alternativen (40 → 56a → 58 → 36a → 18 bzw. 47 → 42 → 46 → 36a → 18a) nicht zum Erfolg führten. Dies lag daran, daß Cyclopentadienon (40) sofort bei seiner Entstehung zu seinem Diels-Alder-Addukt 60 dimerisierte, so daß die gewünschte primäre Reaktion des Sulfoxoniummethylids (53) mit 40 ausblieb. Der weitere Reaktionsverlauf von 53 mit 60 zu 61 konnte weitgehend aufgeklärt werden. Danach bildet sich der viergliedrige Äther in 61 entweder aus dem Epoxid 69 oder aus dem Betain 68.

Außerdem entstand bei der Bromierung von 48 nicht das Dibromid 49, sondern es bildete sich durch intramolekularen Angriff eines Sauerstoffatoms auf das Bromoniumion in 50 das bicyclische Monobromid 51.

Trans-σ-Trishomobenzol konnte in einer fünfstufigen Synthese aus Dihydrophthalsäure (41) dargestellt werden. Die thermische Stabilität von 18b ist, wie erwartet, relativ hoch, denn bei 250°C konnten noch keine Umlagerungsprodukte festgestellt werden.

Die starke Endabsorption von 18b im UV-Spektrum macht eine

elektronische Wechselwirkung zwischen den Dreiringen wahrscheinlich. Genaue Aussagen werden aber erst durch das Photoelektronenspektrum von 18b möglich werden.

Es konnte weiterhin gezeigt werden, daß die Synthese von cis-σ-Trishomobenzol (18a) aus cis-Tricycloocten (36a) wenig aussichtsreich erscheint, da diese Verbindung sich schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen zu Cyclooctatrien (37) umlagert. Es wurde aber ein Reaktionsweg vorgeschlagen (86 → 88 → 89 → 18a), der die Synthese von 18a möglich erscheinen läßt.

Die σ-Homologen des o-Benzochinons 13, 14a und 14b wurden durch Cyclopropanierung von Tetramethoxy-o-Benzochinon (43) nach der Methode von Simmons-Smith zugänglich. Die Cyclopropanierung mit Diazomethan führte dagegen zu gleichen Teilen zu 95 und dem Benzylmethylätherderivat 96.

Bei der Thermolyse von 14b wurde hauptsächlich Benzol erhalten. Es konnte plausibel gemacht werden, daß diese Fragmentierung über chemisch aktiviertes Cyclohexadien-1,4 verläuft.

Das Gleichgewicht zwischen den beiden Konformeren von 13 konnte aus NMR-spektroskopischen Daten annähernd bestimmt werden. Danach liegen 13' und 13" bei Zimmertemperatur in einem Verhältnis von 1 : 1 vor.

Eine "quasikonjugative" Wechselwirkung der Dreiringe mit dem α-Dicarbonylsystem von 13, 14a und 14b konnte aus den UV- und IR-Daten abgeleitet werden. Die spektroskopischen Daten machten darüberhinaus aber deutlich, daß in der Verbindungsreihe 12, 13, 14a bzw. 14b mit abnehmendem Doppelbindungscharakter im Sechsring die chinoiden Eigenschaften schwächer werden bis sie in 14a bzw. 14b praktisch verschwinden.

Literaturverzeichnis

1) M. Y. Lukina, Uspechi Chim. 31, 901 (1962); C. A. 58, 2375[d] (1963)

2) a) P. Bruckmann, M. Klessinger, Chem. Ber. 107, 1108 (1973)

b) R. Hoffmann und R. B. Davidson, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5699 (1971)

c) vgl. M. Charton in "The Chemistry of Alkenes", Hrsgb. J. Zabicky, Interscience Publ., London 1970, Vol. 2 Seite 511-610

3) siehe loc. cit. (2c), S. 592

4) T. M. Sugden, Nature 160, 367 (1947)

5) A. D. Walsh, Trans. Faraday Soc. 45, 179 (1949)

6) C. A. Coulson und W. E. Moffit, J. Chem. Phys. 15, 151 (1941); Phil. Mag. 40, 1 (1949)

7) Th. Förster, Z. physik. Chem. (Leipzig) B 43, 58 (1939)

8) C. A. Coulson und T. H. Goodwin, J. chem. Soc. 1962, 2851; 1963, 3161

9) M. Randić und Z. Maksić, Theor. Chim. Acta 3, 59 (1965)

10) A. Hartmann und F. L. Hirschfeld, Acta Cryst. 20, 80 (1966)

11) C. J. Fritchie jr., Acta Cryst. 20, 27 (1966)

12) loc. cit. (2c), S. 545

13) W. A. Bernett, J. chem. Education 44, 17 (1967)

14) M. K. Kemp und W. H. Flygare, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3925 (1967)

15) D. Wendisch, Carbocyclische Dreiringverbindungen in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IV/3, S. 19, Thieme, Stuttgart 1971

16) loc. cit. (1) und (2c)

17) J. -P. Pete, Bull. Soc. Chim. France 1967 , 357

18) G. W. Cannon, A. A. Santilli und P. Shenian, J. Amer. Chem. Soc. 81, 1660 (1959)

19) siehe z. B. D. H. Marr und J. B. Stothers, Can. J. Chem. 45, 225 (1967)
T. A. Wittstruck und E. N. Trachtenberg, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3810 (1967)

20) siehe z. B. loc. cit. (2a) ; P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung und G. Schröder, Helv. Chim. Acta 53, 1645 (1970) ;
R. Gleiter, E. Heilbronner und A. de Meijere, Helv. Chim. Acta 54, 1029 (1971)

21) G. L. Closs und H. B. Klinger, J. Amer. Chem. Soc. 87, 3265 (1965)
C. U. Pittman und G. A. Olah, J. Amer. Chem. Soc. 87, 5123 (1965)
N. C. Deno, J. Amer. Chem. Soc. 87 , 4533 (1965)
L. S. Bartell und J. P. Guillory, J. Chem. Phys. 43, 647 (1965) ;
L. S. Bartell, J. P. Guillory und A. T. Parks, J. phys. Chem. 69, 3043 (1965)

22) R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 40, 2480 (1964) ;
R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. 1965, 3819

23) E. M. Kosover und M. Ito, Proc. chem. Soc. 1962 , 25

24) loc. cit. (2c)

25) a) J. -L. Pierre, P. Guillaud, R. Barlet und P. Arnaud, Ann. Chim. 1971 , 331 ;
b) siehe z. B. J.-L. Pierre, R. Barlet und P. Arnaud , Spectrochimica Acta 23A , 2297 (1967) ;
c) J. Kelder und H. Cerfontain, Tetrahedron Lett. 1974 , 739

26) E. J. Moriconi, B. Rakoczy und W. F. O'Connor, J. Org. Chem. 27, 2772 (1962)

27) E. S. Stern und C. J. Timmons, "Gillam and Stern's Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry" Edward Arnold Ltd. London, 1970, S. 97

28) W. Otting und G. Staiger, Chem Ber. 88 , 828 (1955)

29) A. L. Macdonald und J. Trotter, J. C. S. Perkin II 1973, 476

30) S. Braun, Dissertation Univ. Göttingen 1970

31) A. de Meijere, W. Lüttke und F. Heinrich, Liebigs Ann. Chem. 1974, 306 dort weitere Literatur

32) J. L. Ripoll und J. M. Conia, Tetrahedron Lett. 1969, 979

33) E. Heilbronner, R. Gleiter, T. Hoshi und A. de Meijere, Helv. Chim. Acta 56, 1594 (1973)

34) a) H. Prinzbach u. D. Stusche, Angew. Chem. 82, 836 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 799 (1970); Helv. Chim. Acta 54, 755 (1971);

b) D. L. Dalrymple u. S. P. B. Taylor, J. Amer. Chem. Soc. 93, 7098 (1971);

c) D. Stusche, M. Breuninger u. H. Prinzbach, Helv. Chim. Acta 55, 2359 (1972);

d) R. Schwesinger u. H. Prinzbach, ibid. 84, 990 (1972), bzw. 11 942 (1972);

e) H. W. Whitlock, Jr. und P. F. Schatz, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3837 (1971)

f) A. de Meijere, D. Kaufmann und O. Schallner, Angew. Chem. 83, 404 (1971)

g) T. Greibrokk, Acta Chem. Scand. 27, 3207 (1973)

h) M. J. Goldstein und S. A. Kline, Tetrahedron Lett., 1973

k) P. Binger, Angew. Chem. im Druck

l) R. Schwesinger und H. Prinzbach, Angew. Chem. 85, 1107 (1973)

35) a) E. Vogel, H. -J. Altenbach und D. Cremer, Angew. Chem. 84 983 (1972)

b) H. -J. Altenbach und E. Vogel, Angew. Chem. 84, 985 (1972)

c) E. Vogel, H. -J. Altenbach und C. -D. Sommerfeld, Angew. Chem. 84, 986 (1972)
siehe auch C. H. Foster u. G. A. Berchtold, J. Amer. Chem Soc. 94, 7939 (1972)

36) Die Darstellung von trans- σ - Trishomobenzol – ein Teil dieser Arbeit – wurde von uns bereits veröffentlicht: M. Engelhard und W. Lüttke, Angew. Chem. 84, 346 (1972)

37) C. Kabuto, M. Yagihara, T. Asao und Y. Kitahara, Angew. Chem. 85, 860 (1973)

38) P. B. Woodward und R. Hoffmann, "Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße (1970)

39) A. de Meijere, Angew. Chem. im Druck, persönliche Mitteilung

40) A. de Meijere, D. Kaufmann und O. Schallner, Tetrahedron Lett. 1973, 553

41) H. Prinzbach und D. Stusche, Helv. Chim. Acta 54, 755 (1971)

42) S. Winstein "Aromaticity", Spec. Publ. No 21, J. chem. Soc. London 1967
S. Winstein, Quart. Rev. of the chem. Soc. 1969

43) P. Radlick und S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. 85 343 (1963)

44) E. Heilbronner, Helv. Cheim Acta 53, 1425 (1970)

45) K. B. Wiberg, G. M Lampmann, P. P. Ciula, D. S. Connor, P. Schertler und L. Lavanish, Tetrahedron 21, 1749 (1965)

46) E. Redecker, Dissertation Univ. Köln, 1968 Seite 135, Fußnote 24a-d

47) E. Vogel, W. Wiedemann, H. D. Roth, J. Eimer und H. Günther, Liebigs Ann. Chem. 759, 1 (1972); Übersichtsartikel: G. Maier, Angew. Chem. 79, 446 (1967)

48) E. Vogel, D. Wendisch und W. R. Roth, Angew. Chem. 76, 432 (1964)

49) loc. cit. (47); E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer und V. F. Harrison, Tetrahedron Lett. 1963, 673

50) E. Ciganek, J. Amer. Chem. Soc. 87, 652 (1965);
E. Ciganek, J. Amer. Chem. Soc. 89, 1454 (1967)

51) R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. 1970, 2907; s. a.: H. Günther, Tetrahedron Lett. 1970, 5173

52) loc. cit. (34b)

53) E. Buchner und Th. Curtius, Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 2377 (1885); E. Buchner, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 2637 (1888); 30, 632 (1897)

54) a) J. Zirner und S. Winstein, Proc. chem. Soc. 1964, 235 ;
b) W. R. Roth und B. Peltzer, Liebigs Ann. Chem. 685, 56 (1965)

55) loc. cit. (38)

56) M. Engelhard, Diplomarbeit Univ. Göttingen 1971

57) a) H. E. Simmons und R. D. Smith, J. Amer. chem. Soc. 80, 5323 (1958) ; 81, 4256 (1959)
b) W. Kirmse, " Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge", 1969, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. Seite 92

58) E. E. van Tamelen, T. Whitesides, Tetrahedron Lett. 49, 5117 (1968)

59) C. A. Grob, M. Ohta, E. Reute und A. Weiss , Helv. Chim. Acta 41, 1191 (1958)

60) B. Giese, Chem. Ber. 107 , 819 (1974)

61) Y. Gaoni, Tetrahedron Lett. 1973 , 2361

62) E. J. Corey und M. Chaykovsky, J. Amer. Chem. Soc. 87, 1353 (1965)

63) C. R. Johnson, C. W. Schroek und J. R. Shanklin, J. Amer. Chem. Soc. 95 7424 (1973)

64) J. E. Heller, A. S. Dreiding, B. R. O' Connor, H. E. Simmons, G. L. Buchanan, R. A. Raphael und R. Taylor, Helv. Chim. Acta 56 , 272 (1973)

65) H. A. Carver und R. F. Childs, J. Amer. Chem. Soc. 94 , 6201 (1972)

66) Ein anti-Bishomocyclopentadienon konnten J. J. Gajewski und C. Nan Shih , Tetrahedron Lett. 1970 , 2967 darstellen.

67) J. Meinwald und F. Uno, J. Amer. Chem. Soc. 90 , 800 (1968)
R. H. Shapiro und M. J. Heath, J. Amer. Chem. Soc. 89 , 5734 (1967)

68) K. Hafner und K. Goliasch, Chem. Ber. 94, 2909 (1961)

69) K. Adler und F. H. Flock, Chem. Ber. 87, 1916 (1954)

70) " NMR-Spectra Catalog " of the Instrument division of Varian Associates 1963, Spektrum Nr. 409

71) R. K. Bly und R. S. Bly, J. Org. Chem. 28, 3165 (1963)

72) T. Do-Minh, A. M. Trozzolo und G. W. Griffin, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1407 (1970)

73) K. Adler und F. H. Flock, Chem. Ber. 89, 1732 (1956)

74) G. A. Russell und G. R. Stevenson , J. Amer. Chem. Soc. 93, 2432 (1972)

75) J. M. Bruce "Benzoquinones and related compounds" in Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, Vol. III Part B, 2. Aufl. Elsevoer Sxientific Publishing Company, New York 1974

76) A. Baeyer, Liebigs Ann. Chem. 269 , 189 (1892)

77) W. vonE. Doering und W. R. Roth, Tetrahedron 19 715 (1963)

78) H. H. Westberg und H. J. Dauben jr., Tetrahedron Lett. 1968, 5123

E. E. van Tamelen und T. Whitesides, Tetrahedron Lett. 1968 , 5117

79) Das NMR-Spektrum von 37 wurde freundlicherweise von I. Erden zur Verfügung gestellt.

80) loc. dit. (35b)

81) E. Vogel und H. Günther , Angew. Chem. 79, 429 (1967)

82) A. S. Pell und G. Pilcher, Trans. Faraday Soc. 61, 71 (1965)

83) H. E. Zimmermann, R. W. Binkley, R. S. Givens, G. L. Grunewald und M. A. Serwin, J. Amer. Chem. Soc. 91, 3316 (1969)

84) G. Köbrich, Angew. Chem. 85, 494 (1973)

85) J. M. Denis, C. Girard und J. M. Conia, Synthesis , 1972 , 549

86) A. A. Bothner-By, Advan. Magn. Resonance 1, 195 (1965)

87) H. Günther "NMR-Spektroskopie" , Georg Thieme Verlag , Stuttgart, 1973 , Seite 91

88) L. M Jackman und S. Sternhell, International Series of Monographs in Organic Chemistry, Vol. 5 Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Org. Chemistry Pergamon Press 1969

89) M. Karplus, J. Chem. Phys. 30, 11 (1959); J. Amer. Chm. Soc. 85, 2870 (1963)

90) K. Heusler, Tetrahedron Lett. 1970, 97

91) R. R. Story, W. H. Morrison, III und J. M Butler, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2398 (1969);

R. R. Story, W. H. Morrison, III, T. K. Hull, J. -C. Farine und C. E. Bishop, Tetrahedron Lett. 1968, 3291;

P. R. Story, T. K. Hull. W. H. Morrison, III, und J. -C. Farine Tetrahedron Lett. 1969, 5797

92) M. N. Rerick, " The Chemistry of the Mixed Hybrides " in Reduction, Techniques and Applications in Organic Synthesis, Ed. R. L. Augustine, Marcel Dekker, Inc. New York 1968, Seite 27

93) B. Belleau, N. L. Weinberg, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2525 (1963);

N. L. Weinberg, B. Belleau, Tetrahedron 29, 279 (1973)

94) loc. cit. (88) Seite 164

95) eigene Messungen

96) loc. cit. (88) Seite 202

97) s. Z. B. H. Günther und H. Klose, Chem. Ber. 104, 3898 1971

98) W. Auf der Heyde, persönliche Mitteilung

99) J. A. Pople, Discuss. Faraday Soc. 34, 7 (1962); A. A. Bothner-By und J. A. Pople, Annu. Rev. physic. Chem. 16, 43 (1965)

100) H. Weitkamp, U. Hasserodt und F. Korte, Chem. Ber. 95, 2280
D. J. Patel, M. E. H. Howden und J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3218 (1963)

101) A. Yoger, J. Heller und A. S. Dreiding, Chimia 23, 411 (1969)
J. E. Heller, A. S. Dreiding, B. R. O'Connor, H. E. Simmons, G. L. Buchanan, R. A. Raphael und R. Taylor, Helv. Chim, Acta 56, 272 (1973).

102) R. von Ammon und R. D. Fischer, Angew. Chem. 84, 737 (1972)

103) H. H. Jaffe und M. Orchin, " Theory and Applications of Ultra-violett Spectroscopy ", Wiley, New York, 1962

104) A. Y. Meyer, B. Muel und M Kasha, J. Molec. Spectroscopy 43, 262 (1972)

105) R. C. Dougherty, Fortschritt der Chemischen Forschung 45, 93 (1974)

106) R. F. G. Brown, G. E. Gream, D. E. Peters und R. K. Solly, Australian J. Chem. 21, 2223 (1968)

107) W. Benz, " Massenspektrometrie organischer Verbindungen " in Methoden der Analyse in der Chemie, Akademische Verlagsanstalt, Frankfurt 1969

108) S. W. Benson und R. Shaw, Trans Faraday Soc. 63, 985 (1967)
S. W. Benson und R. Shaw, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5351 (1967)

109) R. J. Ellis und H. M. Frey, J. Chem. Soc. 1966 , 553

110) J. E. Baldwin und J. Ollerenshaw, Tetrahedron Lett. 1972 3757

111) J. E. Baldwin, A. H. Andrist und R. K. Pinschmidt, Jr. Accounts of Chemical Research , 5, 402 (1972)

112) siehe z. B. B. S. Rabinovitch und M. C. Flowers, Quart. Rev. 18, 122 (1964)

113) J. H. Bowie, R. G. Cooks, G. E. Gream und M. H. Laffer , Australian J. Chem. 21, 1247 (1968)

114) vgl. A. Streitwieser, " Molecular Orbital Theory for Organic Chemists ", Wiley + Sons, Inc, New York 1961

115) M. J. S. Dewar und H. N. Schmeising, Tetrahedron 5, 166 (1959); 11, 96 (1960) ; M. J. S. Dewar und G. J. Gleicher, J. Amer. Chem. Soc. 87, 692 (1965)

116) vgl. T. L. James, J. Chem Education 48, 712 (1971);
A. D. Baker, Accounts of Chem. Research 3, 17 (1970)

117) J. -L. Pierre und P. Arnaud, C. R. Acad. Sc. Paris, t. 263, Serie B, 557 (1966); siehe auch loc. cit. (122)

118) vgl z. B. J. -P. Pete, Bull. Soc. Chim France, 1967, 357 ; J. L. Pierre, P. Guilland, R. Barlet und P. Arnaud, Ann. Chim. 1971 , 331

119) vgl. z. B. A. L. Scott, Interpretation of the ultraviolet Spectra of Natural Products, Pergamon Press, 1964, Seite 15 bis 88

120) N. J. Leonard und P. M. Mader, J. Amer. Chem. Soc. 72, 5388

121) a) E. Charney und L. Tsai, J. Amer. Chem. Soc. 93, 7123 (1971)
b) R. A. Ford und F. Parry, Spectrochimica Acta 12, 78 (1958)

122) H. McConnell, J. Chem. Phys. 20, 700 (1952)

123) loc. cit. (121a)

124) a) W. Lüttke und A. de Meijere, Angew. Chem. 78, 544 (1966)
b) H. Günther, H. Klose und D. Cremer, Chem. Ber. 104, 3884 dort weitere Literatur

125) loc. cit. (124b)

126) E. LeGoff, J. Amer. Chem. Soc. 86, 2048 (1948)

127) C. H. DePuy, J. Isaks und K. L. Eilers, J. Org. Chem. 29, 3506 (1964)

Für wissenschaftlichen Unterricht danke ich meinen akademischen Lehrern, den Herren Professoren Dr. Bingel, Dr. Boldt, Dr. Brockmann, Dr. Flammersfeld, Dr. Glemser, Dr. Haas, Dr. Hilsch, Dr. Jost, Dr. Lüttke, Dr. Richtering, Dr. Schöllkopf, Dr. Spiteller, Dr. Wagner und Dr. Ziegler.

Für die Aufnahme der Massenspektren danke ich Herrn Prof. Dr. G. Spiteller und Herrn Dr. G. Remberg und Herrn Kohl sowie für die Aufnahme der NMR-Spektren Herrn Priv.-Doz. Dr. Lackner und Frau Salkowski.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Priv.-Doz. Dr. A. de Meijere für zahlreiche fördernde Ratschläge.
Weiterhin möchte ich mich bedanken bei Herrn Dipl.-Chem. W. Auf der Heyde für die Berechnung und Analyse von Monohomo-o-Benzochinon sowie für die Messung zahlreicher NMR-Spektren.

Herrn Dr. G. Schrumpf danke ich für die Berechnung der NMR-Spektren von ortho-Muconsäureester sowie von o-Benzochinon-diketal.

Ebenso danke ich Frau Schanz für photographische Arbeiten sowie Fräulein Schneider für das Anfertigen der Zeichnungen. Für die Mühe und Sorgfalt beim Abschreiben des Manuskriptes möchte ich mich bei Frau G. von Cotzhausen bedanken.

Lebenslauf

Am 10.10. 1942 wurde ich in Berlin/Frohnau als viertes Kind des Chemikers Dr. ing. Hermann Engelhard und seiner Frau Margret geb. zur Nieden geboren.

Von 1949 an besuchte ich die Grundschule und anschließend das Felix-Klein-Gymnasium in Göttingen, wo ich im Februar 1964 die Reifeprüfung ablegte. Im April 1964 wurde ich zum Wehrdienst eingezogen. Ende März 1966 wurde ich als Leutnant der Reserve entlassen und konnte dann im Sommersemester 1966 das Studium der Chemie an der Georg-August-Universität in Göttingen aufnehmen.

Am 7. Juli 1969 bestand ich das Diplomvorexamen und arbeitete anschließend unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. W. Lüttke am Organisch-Chemischen Institut der Universität an einer Diplomarbeit mit dem Thema " Versuche zur Darstellung von Tetracyclo[6.1.0.$0^{2,4}0^{5,7}$]nonan" .

Am 5.2. 1971 legte ich die Diplomprüfung für Chemiker ab und war seitdem mit der Anfertigung der vorliegenden Dissertation beschäftigt.

Am 26.6.1971 heiratete ich die Medizinerin Marianne geb. Behr.